

SINTEZE LYCEUM

D. CEAUȘESCU

CHIMIA ANORGANICĂ



EDITURA ALBATROS

CUVÎNT ÎNAINTE

Prezentul volum din colecția „Sinteze Lyceum" reprezintă o expunere concisă a chimiei anorganice moderne. Unele capitole sau paragrafe depășesc programa analitică din liceu. Ele au fost incluse datorită importanței temelor la care se referă, intenția autorului fiind de a reda o imagine a întregului domeniu al chimiei anorganice. Ca informație, cartea se situează între cunoștințele de liceu și cele de învățămînt superior. Ea se adresează elevilor de liceu dornici să adîncească studiul chimiei, studenților de la facultățile de alt profil decît chimie (dar și celor de la chimie) și, în general, tuturor celor interesați de chimia anorganică modernă, într-o prezentare accesibilă și succintă. Ideea ce ne-a călăuzit a fost maxima accesibilitate, tratarea (cît mai) elementară *a noțiunilor și conceptelor* neelementare *ale chimiei actuale. Expunerea, în ansamblul ei, se bazează pe încercarea de a explica rațional și unitar valențele elementelor, compușii pe care îi formează, structura și reactivitatea acestora, făcînd apel în cel mai înalt grad la configurația învelișului electronic.*

Matematica pare dificilă, pentru că este un „edificiu". Nu se poate construi un etaj nou, fără preexistența etajelor anterioare. Această „imperfecțiune" a matematicii constituie în același timp, tăria și „soliditatea" ei. Nu este exagerată tentația de a asemui chimia cu matematica. Nici în chimie nu se poate trata ceva în mod independent, fără existența unor cunoștințe prealabile. Din păcate, în paranteză fie spus, rigoarea specifică matematicii nu caracterizează (încă) și chimia. Dar să revenim. Dificultatea de a nu putea expune ceva, fără a presupune cunoscut

ceea ce s-a tratat anterior, nu a putut fi evitată. Se fac însă în text trimiteri frecvente la alte paragrafe și volumul se încheie cu un index alfabetic de subiecte detaliat. Mulțumită acestor auxiliare am urmărit ca, deschizînd cartea la orice pagină, pe cît posibil, orice subiect să poată fi înțeles în mod independent. Volumul, în ansamblul său, este în așa fel redactat, încît să nu se facă apel la nici un fel de cunoștințe de chimie presupuse ca fiind știute. Textul are o parte din cuvinte scrise cu litere cursive. Aceste cuvinte citite unul după altul dezvăluie un al doilea „text în text" ce scoate în evidență noțiunile și ideile principale.

AUTORUL

1. INTRODUCERE

Tot ce ne înconjoară și acționează într-un fel sau altul asupra simțurilor noastre, relevîndu-ni-se prin senzații, se numește materie.

Științele care studiază transformările formelor concrete ale materiei și caută a descoperi legile acestor transformări se numesc științele naturii.

Cele trei mari științe ale naturii sînt: fizica, chimia și biologia. Fizica studiază structura materiei și formele ei de mișcare și transformare, ce se produc fără modificarea naturii sale. *Chimia este știința despre substanțe**, Chimia studiază: a) compoziția substanțelor, adică natura particulelor ce le compun, b) structura substanțelor, adică modul în care sînt legate între ele aceste particule, c) proprietățile fizice, adică însușirile constante și caracteristice, măsurabile, ale substanțelor (cum sînt punctul de topire, punctul de fierbere, densitatea ș.a.) și d) proprietățile chimice, adică acele proprietăți legate de participarea în reacțiile chimice. *Metodele de studiu ale chimiei sînt observația și experiența* (care este o reproducere artificială a fenomenelor**). Pe baza constatărilor făcute se stabilesc legi, se formulează ipoteze explicative, se elaborează teorii care apoi sînt supuse verificării.

---

* Definiția noțiunii de „substanță" este dată în 3.1.

** Cu timpul, omul a ajuns să producă experimental chiar fenomene inexistente în natură. Despre fenomene v. 3.2.

2. SCURT ISTORIC AL CONCEPȚIILOR ȘI TEORIILOR PRIVIND CHIMIA

Producția de natură chimică s-a născut din nevoia satisfacerii trebuințelor vieții oamenilor, iar chimia teoretică din nevoia explicării cauzelor diferitelor fenomene, în scopul folosirii lor.

O serie de vestigii dovedesc că încă în epoca preistorică oamenii au cunoscut și practicat procese chimice ca: arderea, prepararea metalelor, olăritul, fermentațiile, extragerea de substanțe medicamentoase sau coloranți din plante etc.

Chimia, ca sumă a cunoștințelor despre substanțe, se consideră astăzi în mod unanim că a luat naștere la începutul erei noastre, în Egipt, în orașul Alexandria, de pe malul Nilului. Însuși cuvîntul „chimie" este de origine egipteană („chemeia"). Tratatele scrise la Alexandria conțineau o serie de cunoștințe de chimie, descrieri de aparate, descrieri de operații chimice.

În ceea ce privește interpretarea și explicarea naturii lumii, concepții închegate, unitare, au formulat pentru prima dată filozofii naturaliști greci. Ei considerau că obiectele înconjurătoare au la bază un număr redus de principii sau elemente. După Thales din Milet, toate obiectele lumii înconjurătoare proveneau din apă. Mai apoi, în concepția lui Empedocle, lumea materială se compunea din 4 elemente: pămînt, aer, foc, apă. *După Democrit, filozof materialist al antichității, corpurile erau alcătuite din particule indivizibile și invariabile pe care le-a numit atomi,* ce sînt alcătuiți din una și aceeași „materie primară", dar diferind ca formă, mărime și mișcare, după natura substanțelor pe care le formează. El mai emite ideea sclipitoare că

„nimic nu vine din nimic și nimic nu dispare în nimic", care, din păcate, nu a avut nici o influență asupra chimiei practice, lipsindu-i fundamentarea experimentală cantitativă. Aristotel socotea că la baza existenței se află o materie primară prevăzută cu patru calități fundamentale: căldură, frig, uscăciune, umiditate, varietatea substanțelor rezultînd din proporția calităților.

În Europa chimia pătrunde prin intermediul arabilor, cuceritori ai Egiptului și ai sudului Spaniei, care transformă cuvîntul chimie în „alchimie" prin adaosul articolului arab „al". Doctrina alchimiștilor se bazează pe două postulate: unitatea materiei și existența unei „pietre filozofale" capabile de a transforma metalele comune în aur. Iată cîțiva alchimiști celebri: Avicenna Albertus Magnus, Roger Bacon ș.a. *Epoca alchimiei*, care *durează pînă în secolul al XV-lea*, se caracterizează prin sterilitate din punct de vedere teoretic, însă sub raport practic, *în căutarea „pietrei filozofale", se fac foarte multe încercări și se introduce astfel metoda experimentală de cercetare.*

În secolul al XV-lea, medicul elvețian Theophrastus Bombastus Paracelsus lansează ideea că scopul chimiei trebuie să fie prepararea medicamentelor și inițiază „iatrochimia" (chimia medicală). În secolul al XVI-lea, Robert Boyle, eliberîndu-se de doctrina alchimiștilor și de cea scolastică, introduce în chimie, în mod deliberat, metoda de cercetare științifică bazată pe observații și experiențe exacte. Boyle definește elementele ca fiind acele corpuri simple din care sînt alcătuite corpurile compuse și care se obțin prin descompunerea corpurilor compuse. Ca o consecință a interesului pentru obținerea metalelor și a proceselor de ardere (oxidoreducere), *Stahl, prin anul 1700, formulează teoria generală a flogisticului*, conform căreia toate substanțele combustibile, printre care și metalele, conțin un principiu comun numit flogistic. *Prin ardere, flogisticul se volatilizează și rămîne „cenușa" metalului*. Prin încălzire cu carbon (corp ce conține mult flogistic), sau hidrogen (flogistic pur), cenușa trece în metal. Cenușa (oxidul) fiind mai grea decît metalul, s-a emis explicația că flogisticul

are greutate * negativă și prin pierderea lui corpurile devin mai grele.

Cu toată baza falsă a teoriei flogisticului, chimia în această epocă ia un mare avînt, descoperindu-se o serie de substanțe noi.

Lomonosov (1711—1765) emite ideea că prin ardere corpurile se combină cu aerul și astfel greutatea crește. Genialul chimist francez *Antoine Laurent Lavoisier* (1743—1794) reia experiențele de ardere și *găsește că la formarea cenușii se absoarbe oxigenul* (gaz de curînd descoperit atunci de către Priestley) din aer. Diferența dintre greutatea cenușii și greutatea inițială a metalului este tocmai acest oxigen. *De aici rezultă că arderea* nu *este* descompunerea unei substanțe, cum susținea teoria flogisticului, ci *combinarea cu oxigenul.* Metalele, pînă atunci considerate corpuri compuse (cenușă + + flogistic), se dovedesc a fi corpuri simple, iar cenușile considerate corpuri simple se dovedesc a fi corpuri compuse. Pe baza unui mare număr de analize cantitative efectuate, *Lavoisier ajunge să formuleze prima lege generală a chimiei, „legea conservării masei"*, cu care începe chimia modernă.

După formularea acestei legi, devine posibilă găsirea legilor combinațiilor chimice (legea proprietăților definite, legea proporțiilor multiple, legea volumelor constante) *și formularea noțiunilor de atom și moleculă,* descoperiri care au făcut posibilă dezvoltarea spectaculoasă a chimiei în secolul al XIX-lea. La finele secolului al XIX-lea și începutul secolului al XX-lea, *descoperirea electronului* (Thomson), *a radioactivității* (Becquerel, Curie), *a teoriei cuantelor* (Planck 1900; Einstein 1905) și *a mecanicii ondulatorii* (de Broglie 1923), *fac posibilă elaborarea teoriei structurii* interne de detaliu a *atomilor* (Bohr 1913, apoi Schrödinger, Heissenberg) *și după aceea a moleculelor și a naturii legăturilor chimice* (Kossel, Lewis, apoi Heitler și London, Hund, Mulliken, Slater, Pauling, Hückel, Wheland, Bethe ș.a.).

---

* În 2—3, 4, pentru a păstra formularea originară se folosește termenul *greutate*. De fapt termenul corect este masă. A se vedea 3.3.

3. SUBSTANȚE. ATOMI. MOLECULE. ELEMENTE

3.1. GENERALITĂȚI. DEFINIȚII

Formele concrete ale materiei avînd o compoziție specifică se numesc substanțe sau corpuri. Cu studiul substanțelor (corpurilor) se ocupă chimia.

Corpurile (substanțele) *pot fi* de două feluri. Corpuri așa-numite *simple și* corpuri așa-numite *compuse.*

Dacă am divide un corp chimic oarecare în particule din ce în ce mai mici vom ajunge la un moment dat la *cele mai mici particule posibile care păstrează încă însușirile corpului.* Aceste particule *se numesc molecule.*

Moleculele sînt alcătuite la rîndul lor *din* particule și mai mici, numite *atomi. Corpurile simple au moleculele alcătuite din atomi de același fel. Corpurile compuse au moleculele alcătuite din atomi de fel diferit.* Moleculele pot avea în compoziția lor 1, 2, 3 și chiar mai mulți atomi legați între ei.

*Felurile (tipurile) diferite de atomi se numesc elemente**.

3.2. AMESTEC. COMBINAȚIE. DESCOMPUNERE

Dacă luăm pilitură de fier și pulbere de sulf, și le omogenizăm cît mai bine într-un mojar, *obținem un amestec în care nu se mai disting cele 2 corpuri ini-*

---

* *Adesea se utilizează impropriu termenul de element în loc de cel de corp simplu. Elementul este un anumit tip de atomi. Corpul simplu,* după cum s-a arătat, *este un corp chimic ce are moleculele alcătuite din atomi ai aceluiași element* (de același tip).

țiale. Fenomenul produs (amestecarea) *este un fenomen fizic. Cele două corpuri nu s-au modificat cu nimic.* Dacă apropiem *un magnet*, acesta *va atrage pilitura de fier*, pe care putem astfel să o separăm complet de pulberea de sulf. De asemenea, *dacă adăugăm* amestecului *sulfură de carbon* și agităm bine, *aceasta va dizolva complet sulful* și rămîne pilitura de fier singură *.

Dacă încălzim amestecul pînă *la incandescență, se obține o substanță de culoare negru-brună, nouă* **. Ea nu mai este atrasă de magnet și nici nu se mai dizolvă în sulfura de carbon. Nu mai avem nici fier, nici sulf, ci o altă substanță și anume sulfura de fier.

Dacă se tratează această substanță cu o soluție de acid clorhidric, se formează hidrogen sulfurat, un gaz toxic cu miros de ouă clocite. Dacă am fi tratat amestecul inițial cu acid clorhidric, s-ar fi degajat hidrogen — un gaz fără miros — datorită acțiunii acidului clorhidric asupra fierului (asupra sulfului acidul clorhidric nu acționează).

Fenomenul care a avut loc este un fenomen chimic. Substanțele inițiale s-au modificat radical. Corpul simplu fier a reacționat, combinîndu-se cu corpul simplu sulf, și a rezultat corpul compus sulfura de fier.



$$\textit{Sulf} + \textit{Fier} \xrightarrow{\textit{încălzire}} \textit{Sulfură de fier}$$

Elementele se reprezintă prin s i m b o l u r i ***. Astfel, fierul se reprezintă prin simbolul Fe iar sulful prin simbolul S. În tabelul elementelor 3.1 (dat în 3.5.) acestea sînt trecute atît prin numele, cît și prin simbolurile lor.

---

* *Operațiile de extragerea piliturii de fier cu magnetul și dizolvarea sulfului în sulfura de carbon se numesc „separare din amestec“.*

** Amestecul este cenușiu. Se introduce ceva amestec într-o eprubetă și se încălzește în flacără pînă la incandescență. Se răcește. Se sparge eprubeta. Substanța rezultată se pulverizează într-un mojar.

*** J. Berzelius (1779—1848), chimist suedez, este cel care a avut fericita idee de a introduce simbolurile chimice.

Reacția de combinare de mai sus se poate scrie:



$$S + Fe \rightarrow FeS$$

Corpurile compuse se dovedesc a fi „compuse" prin posibilitatea descompunerii lor.

Astfel, de exemplu, corpul compus *oxidul roșu de mercur se descompune* ușor; *prin încălzire, în corpurile simple mercur și oxigen* *. Există, bineînțeles, și alte căi de descompunere a corpurilor compuse decît încălzirea.

3.3. LEGEA CONSERVĂRII MASEI. LEGEA PROPORȚIILOR DEFINITE ÎN GREUTATE. LEGEA PROPORȚIILOR MULTIPLE ÎN GREUTATE. LEGEA PROPORȚIILOR DEFINITE ÎN VOLUM

La combinarea sulfului cu fierul, cînd se formează sulfura de fier, se constată întotdeauna că rămîne nereacționat fie ceva sulf, fie ceva fier. Numai în cazul cînd s-a luat pentru 4 părți în greutate pulbere de sulf, exact 7 părți în greutate pulbere de fier, componenții au reacționat în întregime, formîndu-se sulfura de fier, fără a mai rămîne sulf sau fier nereacționat. Dacă raportul sulf : fier este mai mare ca 4 : 7, adică dacă s-a luat mai mult sulf, va rămîne ceva sulf nereacționat, dacă este mai mic ca 4 : 7, adică dacă s-a luat mai mult fier, va rămîne ceva fier nereacționat.

Faptul este general. Experiența arată că *întotdeauna la formarea unei substanțe, elementele (din alcătuirea corpurilor simple sau compuse care reacționează) se combină între ele în rapoarte de greutate bine determinate,*

---

* Se ia într-o eprubetă puțin oxid roșu de mercur și se încălzește la o flacără. După cîtva timp pulberea își schimbă culoarea. O așchie de lemn, ce arde fără flacără, introdusă în eprubetă, se aprinde viu cu flacără (datorită oxigenului degajat). În același timp pe pereții eprubetei se depun picături mici, argintii, de mercur.

constante (legea proporțiilor definite a lui Proust).*

La reacția de formare a sulfurii de fier, suma greutăților, respectiv maselor ** sulfului + fierului înainte de reacție, este egală cu suma greutăților, respectiv maselor sulfurii de fier rezultată + excesul de fier sau sulf.

Și acest fapt este general. *Suma greutăților, respectiv maselor substanțelor care intră în reacție, este egală cu suma greutăților, respectiv maselor substanțelor care rezultă din reacție (legea conservării masei a lui Lavoisier***).*

În unele cazuri, două elemente pot forma mulți compuși. În aceste cazuri *cantitățile diferite dintr-un element ce se combină cu aceeași cantitate din celălalt element se află între ele într-un raport simplu de numere întregi mici**** (legea proporțiilor multiple a lui Dalton*****).*

---

* Proust (1754—1826), chimist francez.

** *Adesea se confundă noțiunea de greutate cu noțiunea de masă.* Masa unui corp este constantă. Greutatea este egală cu produsul dintre masă și accelerația gravitației. Gravitația variază cu locul pe glob, deci în același fel variază și greutatea. Dacă determinarea se face cu balanța se produce o compensare, masa fiind proporțională cu greutatea. Greutățile de pe cele două platane sînt influențate egal de către accelerația gravitației. Raportul maselor este egal cu raportul greutăților. Din cauza metodei de cîntărire se vorbește obișnuit în chimie eronat despre „greutatea" substanțelor în loc de „masa" substanțelor. Folosind o altă metodă de cîntărire decît balanța, compensarea menționată nu se mai produce.

*** A.L. Lavoisier (1743—1794), genial chimist francez. *Iată legea conservării masei în formularea plastică bine cunoscută: „în natură nimic nu se pierde, nimic nu se cîștigă, totul se transformă".*

**** De ex., prin combinare, carbonul și oxigenul pot forma 2 corpuri, bioxidul de carbon (mai greu ca aerul) și oxidul de carbon (mai ușor ca aerul). În cazul oxidului de carbon raportul de combinare carbon : oxigen este 3: 4, iar în cazul bioxidului de carbon, 3: 8.

***** J. Dalton (1766—1844), celebru chimist și fizician englez.

Reacțiile gazelor au fost urmărite cantitativ nu numai pe baza maselor ci și pe baza raporturilor volumelor care reacționează între ele:

Volumele a două gaze care reacționează, luate la aceeași temperatură și presiune, se află între ele și față de volumul gazului rezultat, într-un raport de numere întregi mici (legea proporțiilor definite în volume a lui Gay-Lussac, cunoscută și sub numele de legea volumelor constante).*

Iată cîteva exemple:

1 volum de hidrogen + 1 volum de clor = 2 volume de acid clorhidric,

2 volume de hidrogen + 1 volum de oxigen = 2 volume apă (vapori)

3 volume de hidrogen + 1 volum de azot = 3 volume de amoniac

3.4. EXISTENȚA REALĂ A ATOMILOR, CONSECINȚA EVIDENTĂ A LEGILOR PROPORȚIILOR ÎN GREUTATE. ECHIVALENTUL CHIMIC. EXISTENȚA REALĂ A MOLECULELOR, CONSECINȚA EVIDENTĂ A LEGII PROPORȚIILOR DEFINITE ÎN VOLUME LA GAZE. LEGEA LUI AVOGADRO

Noțiunile de „element", „corp simplu" și „corp compus" au rezultat din interpretarea și încercarea de pătrundere în esența marelui număr de reacții chimice de combinare și de descompunere cunoscute încă de către alchimiști.

Reflecțiile asupra legii proporțiilor definite în greutate — masă — (și asupra legii proporțiilor multiple în greutate — masă —) au dus la ideea despre existența atomilor, ca *cele mai mici particule indivizibile de element dintr-un corp.*

---

* Gay-Lussac (1778 — 1850), chimist și fizician francez.

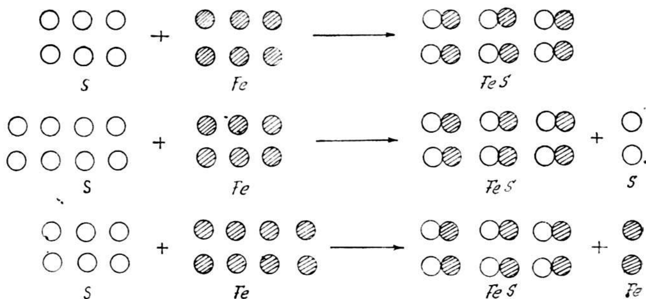


Fig. 3.1. Ilustrarea alcătuirii substanțelor din atomi.

Numai în cazul *cînd substanțele sînt o sumă de particule indivizibile elementare (o sumă de atomi)*, ele *se vor combina între ele în raporturi* *d e t e r m i n a t e* *de greutate — masă —*.

Cantitățile ce se combină între ele au fie un număr egal de atomi (atunci cînd un atom dintr-un element se combină cu un atom din celălalt element — cazul combinării sulfului cu fierul — fig. 3.1.), fie una dintre ele are un număr de 2, 3... ori mai mare de atomi ca cealaltă (atunci cînd 2, 3... atomi dintr-un element se combină cu un atom din celălalt element *).

Unii atomi sînt mai grei, alții mai ușori, de aceea greutățile, respectiv masele ce se combină între ele sînt diferite.

Cel mai ușor atom este atomul de hidrogen.

Masele reale ale atomilor sînt greu de determinat, dar încă de la formarea concepției atomistice, arătată mai sus, *s-au putut determina masele relative ale atomilor în raport cu masa atomului de hidrogen luată drept unitate* (idee genială a lui Dalton). *Cantitatea în greutate — masă — dintr-un element care se combină cu o parte*

* Mai pot exista, bineînțeles, și alte raporturi de combinare mai complicate, ca de ex. 3, 5 ... atomi dintr-un element cu cîte 2 atomi din celălalt element etc.

*în greutate — masă — de hidrogen *, se numește e c h i v a l e n t c h i m i c **. Elementele se combină între ele în cantități proporționale cu echivalenții lor. Greutatea, respectiv masa atomică este egală cu unul din echivalenți, sau cu un multiplu* (întreg și mic) *al unuia din echivalenți ***.*

Stabilirea a cîți echivalenți intră într-un atom nu se poate face decît numai considerînd atomul respectiv în cadrul moleculei din care face parte. De fapt atomi liberi obișnuit nu există. *Toate substanțele simple sau compuse sînt alcătuite din molecule.* În mod obișnuit moleculele sînt poliatomice. Există însă și molecule monoatomice (gazele inerte, v. 9.1.1). În cazul substanțelor compuse, în compoziția moleculelor intră atomi de elemente diferite.

Legea lui Gay-Lussac, care arată în ce raporturi de volume reacționează gazele, este aceea care ne dovedește că substanțele se află sub formă de molecule, în cazul corpurilor simple gazoase considerate molecula fiind biatomică.

*Numai considerînd că gazele respective au molecule biatomice și că, la aceeași temperatură și presiune ***, volume egale de gaze au același număr de molecule*

---

* Sau cu 8 părți în greutate — masă — de oxigen pentru cazul elementelor care nu se combină cu hidrogenul.

** Termen propus de B. Richter (1762—1807), chimist german.

*** Pentru concretizare să încercăm să stabilim masa atomică a carbonului pornind de la compușii oxid de carbon și bioxid de carbon despre care am mai vorbit. În bioxidul de carbon raportul carbon : oxigen este 3: 8, în oxidul de carbon 3: 4. Echivalenții chimici ai carbonului sînt, în primul caz 3 și în al doilea caz 6 (cantitățile în greutate ce se combină cu 8 părți oxigen). Masa atomică va fi un multiplu al cifrei 3 sau 6 sau chiar una din ele (masa atomului de carbon — a se vedea modul de stabilire mai tîrziu — este 12).

**** *P r e s i u n e a este efectul ciocnirii cu pereții a moleculelor, iar t e m p e r a t u r a (s t a r e a d e î n c ă l z i r e), este efectul agitației termice a moleculelor.*

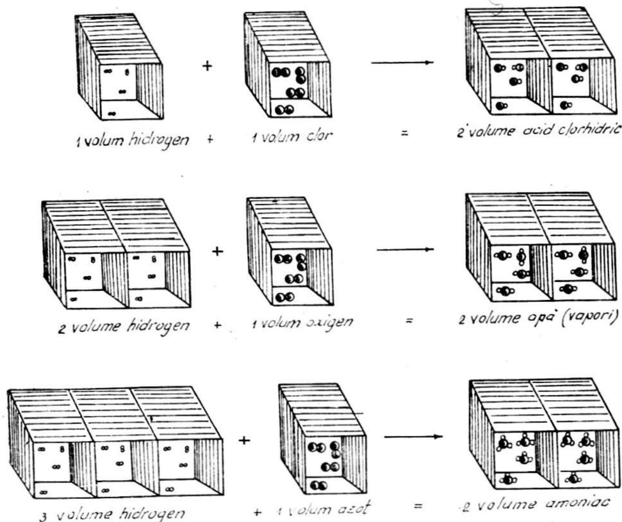


Fig. 3.2. Ilustrarea alcătuirii substanţelor din molecule. Legea volumelor constante în reacţiile chimice dintre gaze.

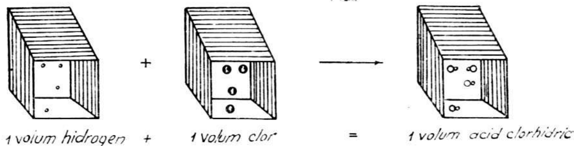
(legea lui Avogadro) se pot explica reacţiile de mai sus,* respectiv legea proporţiilor definite în volume (fig. 3.2.).

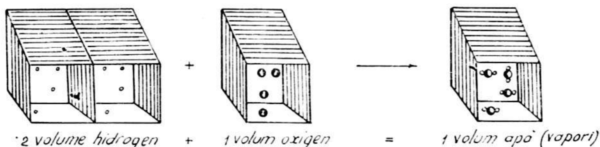
Dacă am considera că gazele respective se află sub formă de atomi, ar trebui ca în toate cazurile să rezulte un singur volum de gaz format (fig. 3.3.).

Noţiunea de moleculă, ca cea mai mică părticică dintr-un corp capabilă de existenţă independentă, cu păstrarea proprietăţilor chimice, a fost propusă chiar de către Avogadro.

Dacă volume egale de gaze (în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune) *au acelaşi număr de molecule,*

* A. Avogadro, (1776—1856) ilustru chimist şi fizician italian.





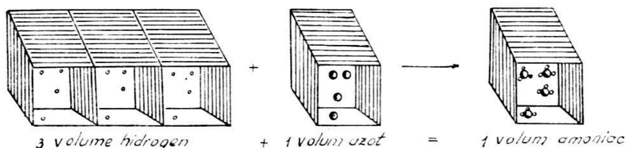


Fig. 3.3. Reacțiile dintre volumele de gaze, dacă forma de existență ar fi atomică.

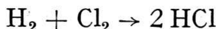
înseamnă că reacția 1 vol. hidrogen + 1 vol. clor = = 2 vol. acid clorhidric trebuie interpretată astfel:

n molecule hidrogen + n molecule clor = **2***n molecule acid clorhidric* sau:



$$n\,H_2 + n\,Cl_2 = 2n\,HCl$$

care *simplificînd cu n* devine:

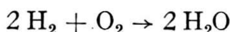


$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$$

Adică *o moleculă de hidrogen reacționează cu o moleculă de clor dînd două molecule de acid clorhidric.*

Am utilizat mai sus *formulele chimice ale moleculelor* de hidrogen (H_2 moleculă biatomică) și de clor (Cl_2 idem).

Utilizînd analog formulele chimice respective pentru celelalte reacții, vom avea:



$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$



$$3\,H_2 + N_2 \rightarrow 2\,NH_3$$

Reprezentarea prescurtată a *reacțiilor chimice, prin formulele respective,* ca mai sus, *se numește e c u a ț i e c h i m i c ă.* În trecut cei doi membri ai ecuației se legau prin semnul =. În prezent se folosește obișnuit semnul →.

Reacțiile chimice date ne relevă că molecula de acid clorhidric are un atom de hidrogen și un atom de clor (HCl), cea de apă are doi atomi de hidrogen și unul de oxigen (H_2O), iar cea de amoniac are trei atomi de hidrogen și unul de azot (NH_3).

Legea lui Avogadro ne dă posibilitatea de a determina masa moleculară a substanțelor gazoase (ori a substanțelor lichide sau solide aduse în stare gazoasă) ***și indirect masele atomice.***

În prealabil să definim noțiunile de masă atomică și masă moleculară.

3.5. MASA ATOMICĂ. MASA MOLECULARĂ. ATOM-GRAM. MOLECULĂ-GRAM. VOLUM MOLAR. NUMĂRUL LUI AVOGADRO

Se numește m a s ă a t o m i c ă, mărimea (mărimea relativă, nedimensională, respectiv numărul) care ne arată de cîte ori atomul unui element este mai greu decît unitatea atomică de masă.

La început s-a luat ca unitate atomică de masă atomul de hidrogen, mai apoi 1/16 din atomul de oxigen, iar în prezent, pentru o exactitate maximă și pentru a avea aceeași scară cu fizicienii, se ia drept unitate atomică de masă 1/12 din masa unei anumite

specii de atomi de carbon numită izotop 12 *. În tabelul 3.1 sînt redate elementele, cu denumirea lor, simbolurile și masele atomice.

Se numește *m a s ă m o l e c u l a r ă,* *mărimea (relativă, nedimensională, numărul) care ne arată de cîte ori o moleculă dintr-o substanță dată este mai grea decît unitatea atomică de masă.*

Masa moleculară este egală cu suma maselor atomilor ce alcătuiesc molecula.

Nu ne stă la îndemînă posibilitatea de a cîntări un atom sau o moleculă reală, infimă, și de aceea s-a trecut la utilizarea atomului-gram și moleculei-gram.

A t o m u l - g r a m este o mărime dimensională, care reprezintă cantitatea în grame dintr-un element, egală numeric cu masa atomică a elementului.

M o l e c u l a - g r a m este mărimea dimensională, care reprezintă cantitatea în grame dintr-o substanță, egală numeric cu masa moleculară a acesteia.

Se vede ușor, *din definițiile date, că moleculele-gram din substanțe diferite au același număr de molecule reale.* (Se înțelege că și atomii-gram ai elementelor diferite au același număr de atomi). Moleculele-gram sînt ușor de cîntărit. *Cîntărind o moleculă gram din orice substanță, am cîntărit N molecule reale, în care N, același pentru toate substanțele, este așa-numitul n u m ă r a l l u i A v o g a d r o.* Acest număr a ajuns să fie determinat în anul 1865 de către Loschmidt și are valoarea $6 \cdot 10^{23}$.

Conform legii lui Avogadro, *volumele egale de gaze au același număr de molecule. De aici rezultă că la aceeași temperatură și presiune, moleculele-gram ale tuturor substanțelor în stare de gaz, ocupă volume egale. Volumul ocupat de o moleculă-gram de substanță gazoasă, în condiții normale,* adică la presiunea de 1 atmosferă (760 mm coloană de mercur) și 0° Celsius, *se numește volum molar.*

Se stabilește ușor că *volumul molar are 22,4 litri.* În acest scop se cîntărește un litru din orice gaz și se

* A se vedea 4.1.1.

Tabelul 3.1

ELEMENTE CHIMICE

Denumire	Simbol	Număr atomic	Masă atomică
Actiniu	Ac	89	227
Aluminiu	Al	13	26,9815
Americiu	Am	95	243
Antimoniu	Sb	51	121,75
Argint	Ag	47	107,868
Argon	Ar	18	39,948
Arsen	As	33	74,9216
Astatiniu	At	85	210
Aur	Au	79	196,8665
Azot	N	7	14,0067
Bariu	Ba	56	137,34
Beriliu	Be	4	9,01218
Berkeliu	Bk	97	247
Bismut	Bi	83	208,9806
Bor	B	5	10,81
Brom	Br	35	79,904
Cadmiu	Cd	48	112,40
Calciu	Ca	20	40,08
Californiu	Cf	98	251
Carbon	C	6	12,011
Ceriu	Ce	58	140,12
Cesiu	Cs	55	132,9055
Clor	Cl	17	335,453
Cobalt	Co	27	58,9332
Crom	Cr	24	51,996
Cupru	Cu	29	63,546
Curiu	Cm	96	247
Disprosiu	Dy	66	162,50
Einsteiniu	Es	99	254
Erbiu	Er	68	167,26
Europiu	Eu	63	151,96
Fier	Fe	26	55,847
Fermiu	Fm	100	253
Fluor	F	9	18,9984

Denumire	Simbol	Număr atomic	Masă atomică
Fosfor	P	15	30,9738
Franciu	Fr	87	223
Gadoliniu	Gd	64	157,25
Galiu	Ga	31	69,72
Germaniu	Ge	32	72,59
Hafniu	Hf	72	178,49
Heliu	He	2	4,00260
Hidrogen	H	1	1,0080
Holmiu	Ho	67	164,9303
Indiu	In	49	114,82
Iod	I	53	126,9045
Iridiu	Ir	77	192,22
Kripton	Kr	36	83,80
Lantan	La	57	138,9055
Lawrenciu	Lr	103	257
Litiu	Li	3	6,941
Luteţiu	Lu	71	174,97
Magneziu	Mg	12	24,305
Mangan	Mn	25	54,9380
Mendeleeviu	Md	101	256
Mercur	Hg	80	200,59
Molibden	Mo	42	95,94
Neodim	Nd	60	144,24
Neon	Ne	10	20,179
Neptuniu	Np	93	237,0482
Nichel	Ni	28	58,71
Niobiu	Nb	41	92,9064
Nobeliu	No	102	254
Osmiu	Os	76	190,2
Oxigen	O	8	15,9994
Paladiu	Pd	46	106,4
Platină	Pt	78	195,09
Plumb	Pb	82	207,2
Plutoniu	Pu	94	242
Poloniu	Po	84	210

Tabelul 3.1 (continuare)

Denumire	Simbol	Număr atomic	Masa atomică
Potasiu	K	19	39,102
Praseodim	Pr	59	140,9077
Prometiu	Pm	61	147
Protactiniu	Pa	91	231,0359
Radiu	Ra	88	226,0254
Radon	Rn	86	222
Reniu	Re	75	186,2
Rodiu	Rh	45	102,9055
Rubidiu	Rb	37	85,4678
Ruteniu	Ru	44	101,07
Samariu	Sm	62	150,4
Scandiu	Sc	21	44,9559
Seleniu	Se	34	78,96
Siliciu	Si	14	28,086
Sodiu	Na	11	22,9898
Staniu	Sn	50	118,69
Stronțiu	Sr	38	87,62
Sulf	S	16	32,06
Taliu	Tl	81	204,37
Tantal	Ta	73	180,9479
Techneţiu	Tc	43	98,9062
Telur	Te	52	127,60
Terbiu	Tb	65	158,9254
Titan	Ti	22	47,90
Toriu	Th	90	232,0381
Tuliu	Tm	69	168,9342
Uraniu	U	92	238,029
Vanadiu	V	23	50,9414
Wolfram	W	74	183,85
Xenon	Xe	54	131,30
Yterbiu	Yb	70	173,04
Ytriu	Y	39	88,9059
Zinc	Zn	30	65,37
Zirconiu	Zr	40	91,22
—	—	104	

are în vedere masa moleculară. De exemplu să luăm un litru de oxigen și să-l cîntărim. Vom găsi 1,429 grame. Dacă un litru are 1,429 g, atunci 32 g (o moleculă-gram) corespunde la 22,4 litri.

3.6. ECUAȚIA DE STARE A GAZELOR. DETERMINAREA MASEI MOLECULARE A SUBSTANȚELOR GAZOASE

Starea gazoasă este una din stările de agregare a substanțelor. Gazele se caracterizează prin aceea că ocupă în mod uniform tot spațiul ce-l au la dispoziție. *Între volum, presiunea și temperatura gazelor există o interrelație strînsă cunoscută sub numele de ecuația de stare a gazelor*:*

$$P \cdot V = \frac{P_0 \cdot V_0}{273} \cdot T$$

în care:

P = presiunea gazului la temperatura T

V = volumul gazului la temperatura T

P_0 = presiunea gazului la temperatura $T = 273°$ K (0° Celsius)

V_0 = volumul gazului la temperatura $T = 273°$ K (0° Celsius)

T = temperatura absolută. Se exprimă în grade Kelvin ** (°K). Temperatura zero absolut, 0°K, corespunde la —273° Celsius (°C)

În cazul *cînd ne referim la o moleculă-gram* de gaz, *raportul* $P_0 \cdot V_0/273$ *are o valoare constantă pentru*

---

* Cu legile gazelor se ocupă detaliat fizica. Aici tratăm problema pe scurt, dînd numai noțiunile strict necesare înțelegerii determinării masei moleculare a gazelor și a substanțelor ce pot fi trecute în stare gazoasă.

** Denumire dată în cinstea fizicianului englez Lord Kelvin (W. Thomson, 1824—1907).

toate gazele, deoarece o moleculă-gram din orice gaz ocupă în condiții normale același volum. *Se obișnuiește a se nota această constantă cu R** (constanta universală a gazelor).

Relația devine:

$$P \cdot V = R \cdot T$$

Produsul $P \cdot V$ are valoarea $R \cdot T$ pentru o moleculă-gram de gaz. Pentru un gram de gaz produsul $P \cdot V$ va avea o valoare de M ori mai mică (în care M este masa moleculară a gazului): $P \cdot V = R \cdot T/M$. Pentru m grame va avea o valoare de m ori mai mare ca aceasta: $P \cdot V = m \cdot R \cdot T/M$.

Măsurînd valorile $P \cdot V$ și T ale unei cantități m dintr-un gaz, cu masa M necunoscută, putem calcula valoarea acesteia:

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V}$$

Legea lui Avogadro permite a determina masa moleculară a gazelor și pe altă cale: se cîntăresc volume egale din două gaze diferite, dintre care la unul din ele cunoaștem masa moleculară. Raportul greutăților celor două volume egale este egal cu raportul maselor moleculare (numărul de molecule fiind același în cele două volume, la aceeași temperatură și presiune):

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad \text{de unde} \quad \boxed{M_1 = \frac{G_1 \cdot M_2}{G_2}}$$

Exemplu: Masa moleculară a oxigenului $M_2 = 32$, iar greutatea G_2 a unui litru de oxigen $= 1{,}429$ g. Care este masa moleculară M_1 a bioxidului de carbon la

* Simbolul R a fost dat în onoarea lui H. V. Regnault (1810—1878), fizician și chimist francez.

aceeași temperatură și presiune, dacă greutatea unui litru de bioxid de carbon este $G_1 = 1{,}965$ g. Avem $M_1 = \frac{1{,}965 \cdot 32}{1{,}429} = 44$ g. Masa moleculară a bioxidului de carbon = 44 g.

Ecuația de stare corespunde exact numai pentru gazele ideale (perfecte). Gazele reale se comportă puțin diferit datorită faptului că moleculele lor nu sînt punctuale ci ocupă un anumit volum și există o interacțiune între molecule. Gazele reale se comportă cu atît mai asemănător gazelor perfecte cu cît presiunile sînt mai mici (respectiv volumele mai mari) și temperatura este mai departe de cea de lichefiere.

Metodele date mai sus pentru determinarea masei moleculare a substanțelor gazoase *pot fi utilizate și pentru substanțe lichide sau solide, după aducerea acestora în stare gazoasă* (dacă nu se descompun).

3.7. DETERMINAREA MASEI ATOMICE. ECHIVALENTUL GRAM. VALENȚA

Pentru determinarea masei atomice a unui element se iau mai mulți compuși gazoși (sau care pot fi volatilizați) *ce conțin acest element, și li se determină masa moleculară. Se mai determină procentele în care se află* în acești compuși *elementul urmărit*. Se calculează cîte grame reprezintă aceste procente în compoziția moleculelor gram a compușilor respectivi. *Cantitatea cea mai mică găsită este tocmai atomul-gram* (procedeul a fost dat de Cannizzaro *).

Exemplu: Să se determine masa atomică a carbonului, pe baza determinării masei moleculare și a procentului în carbon ale: metanului, oxidului de carbon, bioxidului de carbon, acetilenei, benzenului.

---

* S. Cannizzaro (1826—1910), chimist italian.

Substanța	Masa moleculară	Grame carbon în o moleculă-gram	Masa atomică	Formula
metan	16	12		CH_4
oxid de carbon	28	12		CO
bioxid de carbon	44	12	12	CO_2
benzen	78	72		C_6H_6
acetilenă	26	24		C_2H_2

Metoda aceasta necesită repetarea operației pe cît mai multe substanțe. De observat că s-a aplicat la determinarea masei atomice a carbonului, care este o substanță solidă. Pentru aceasta a fost necesar a se face apel la substanțe gazoase sau care sînt ușor volatilizabile.

În cazul multor corpuri simple solide s-a observat că *produsul dintre căldura specifică* * (care se poate măsura ușor) *și masa atomică are o valoare aproximativ constantă, și anume* 6,3 (*Regula lui Dulong și Petit*). De aici rezultă că:

$$\textit{Masa atomică} = \frac{6{,}3}{\textit{Căldura specifică a corpului}}$$

Admițînd că regula trebuie să fie generală, s-a aplicat diferitelor corpuri și s-au obținut astfel mase atomice „aproximative" **. Pe baza echivalentului gram, care se poate determina foarte exact, prin analiza cantitativă, se poate obține masa atomică exactă.

Echivalentul-gram este mărimea dimensională, care reprezintă cantitatea în gram e dintr-un element, egală numeric cu echivalentul chimic (definit în 3.4.).

* Căldura specifică este cantitatea de căldură necesară unui gram dintr-un corp spre a-și ridica temperatura cu un grad.

** La elementele cu mase atomice mici, diferențele sînt mai mari. Este de menționat că în afară de metoda Dulong și Petit există și alte căi pentru obținerea masei atomice aproximative.

Să definim acum noțiunea chimică fundamentală: v a l e n ț a.

Se numește v a l e n ț ă numărul care arată cu cîți atomi de hidrogen se unește atomul unui element, sau cîți atomi de hidrogen poate înlocui un atom din acest element într-un compus.

Pentru a obține masa atomică a unui element, se determină întîi valența, împărțind masa atomică aproximativă cu echivalentul chimic. Cîtul se rotunjește la numărul întreg cel mai apropiat. Acest număr reprezintă valența. Se înmulțește apoi echivalentul chimic cu valența. Se obține valoarea exactă a masei atomice.

*Valența definită ca mai sus ține seama numai de capacitatea de combinare a elementelor, de aceea ea poate fi numită v a l e n ț ă s t o e c h i o m e t r i c ă**.

Elucidarea naturii legăturilor chimice a dus la definirea de asemenea a v a l e n ț e i i o n i c e (electrovalența) *și a c o v a l e n ț e i***.

*Interpretarea reacțiilor de oxidoreducere a dus la definirea unui tip formal de valență numit „s t a r e d e o x i d a r e"****. (Acest tip de valență adesea este numit impropriu valență de oxidare.)

3.8. SCRIEREA FORMULELOR CHIMICE

Cunoașterea valenței stoechiometrice este obligatorie pentru scrierea formulelor chimice. În alcătuirea formulelor intră un număr de atomi atît de mare, încît să se satisfacă toate valențele ale tuturor atomilor.

Astfel, în molecula apei intră oxigen și hidrogen. Oxigenul este bivalent, iar hidrogenul monovalent. Pentru a satisface ambele valențe ale oxigenului sînt

* *S t o e c h i o m e t r i a este calculul raporturilor cantitative dintre elemente, în combinații sau în reacții chimice.* (Termenul a fost propus de Richter, stoiheion = element în limba greacă.)

** A se vedea în capitolul 5 privind legătura chimică.

*** A se vedea în 8.7.

necesari doi atomi de hidrogen. Formula apei va fi deci: H—O—H sau H_2O [$(H^I)_2O^{II}$].

În cazul moleculelor alcătuite din două feluri de atomi, satisfacerea reciprocă a tuturor valențelor impune ca produsul dintre valență și numărul de atomi dintr-un element să fie egal cu produsul dintre valență și numărul de atomi din celălalt element. Aceasta se realizează foarte simplu și anume: din primul element se iau un număr de atomi egal cu valența celui de-al doilea element, iar din al doilea element, un număr de atomi egal cu valența primului element. Să scriem, de exemplu, formula oxidului de aluminiu. Aluminiul este III-valent iar oxigenul II-valent. Formula va fi Al_2O_3 [$(Al^{III})_2(O^{II})_3$]

3.9. ELEMENTE. SISTEMUL PERIODIC

În modul cel mai general elementele se împart în elemente cu caracter metalic și în elemente cu caracter nemetalic.

Metalele sînt corpuri simple, solide la temperatura obișnuită (cu excepția mercurului care este lichid), *cu* luciu caracteristic numit *luciu metalic, bune conducătoare de căldură și electricitate,* putîndu-se prelucra mecanic prin tragerea în foi (sînt maleabile) și în fire (sînt ductile). *Oxizii metalelor și hidroxizii lor au caracter bazic* *. (Este vorba de oxizii în treptele inferioare de oxidare. Unii oxizi au caracter și bazic și acid — sînt amfoteri.) Exemple de metale: fier, cupru, aluminiu, argint, sodiu, calciu, zinc etc.

Nemetalele sînt corpuri simple, gazoase sau solide la temperatura obișnuită (cu excepția bromului care este lichid), *nu au luciul caracteristic metalelor, sînt rău conducătoare de căldură și electricitate,* sînt sfărămicioase (cele solide). *Oxizii și hidroxizii nemetalelor au caracter acid* * (unii dintre ei au caracter indiferent din acest punct de vedere, nu se comportă nici acid,

* A se vedea definiția bazelor și acizilor după Arrhenius în 8.8.1.

nici bazic). Exemple de nemetale: oxigen, hidrogen, azot, clor, carbon, siliciu, fosfor, sulf etc.

De fapt delimitarea de mai sus, în două categorii de elemente, *nu este o delimitare netă* și categorică, *unele elemente fiind* elemente *„de trecere"*, avînd atît caracter metalic cît și caracter nemetalic.

Pe măsura îmbogățirii cunoștințelor, *în decursul timpului, s-au făcut o serie de încercări pentru sistematizarea elementelor*. După încercările de sistematizare mai importante ale lui Döbereiner, Newlands, Mayer ș.a., în 1869, *Mendeleev dă publicității, pentru prima dată, un tablou complet cu așa-numitul „sistem periodic al elementelor" și formulează vestita l e g e a p e r i o d i c i t ă ț i i : proprietățile elementelor sînt funcții periodice ale greutății (masei) lor atomice.* Mendeleev a așezat elementele unul după altul în ordinea masei atomice și a constatat că după un număr anumit de elemente proprietățile se repetă. *Grupul de elemente, între limitele căruia proprietățile variază regulat, în mod treptat, au fost numite p e r i o a d e.* Dacă se pun perioadele una sub alta, elementele sînt înșiruite în ordinea masei atomice și în același timp elementele cu proprietăți asemănătoare (din aceeași „familie") ajung unul sub altul. *De fapt Mendeleev a avut drept criteriu principal în primul rînd valența (stoechiometrică), care este cea mai importantă proprietate a elementelor.* Astfel a fost nevoit a lăsa o serie de locuri goale în tabloul său, corespunzînd elementelor încă necunoscute în acea vreme. Pentru unele din aceste elemente, încă necunoscute Mendeleev a prevăzut proprietățile lor, care s-au adeverit întocmai (scandiu, galiu, germaniu). De asemenea a arătat că, pentru o serie de elemente greutățile atomice trebuie să fie greșite, ceea ce s-a confirmat mai tîrziu (ca de ex. pentru beriliu, uraniu, staniu). *În unele cazuri a făcut inversiuni față de masele atomice* (a pus argonul înaintea potasiului, cobaltul înaintea nichelului, telurul înaintea iodului). *După ce s-a descoperit „numărul atomic"* și semnificația lui (respectiv după ce s-a elaborat teoria electronică a structurii atomilor), *s-a văzut justețea acestor inversiuni și a apărut explicația lor.*

Metalele sînt redate cu litere negre (ex: Li), nemetalele cu litere albe 1) (ex: [illegible]), iar metalele de tranziție cu litere hașurate (ex: Ir)

Tabelul 3.2.

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Grupa / Perioada	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			
	Ia	Ib	IIa	IIb	IIIb	IIIa	IVb	IVa	Vb	Va	VIb	VIa	VIIb	VIIa	VIII b			VIII a
I	H 1 Hidrogen																	He 2 Heliu
II	Li 3 Litiu		Be 4 Beriliu			5 B Bor		6 C Carbon		7 N Azot		8 O Oxigen		9 F Fluor				Ne 10 Neon
III	Na 11 Sodiu		Mg 12 Magneziu			13 Al Aluminiu		14 Si Siliciu		15 P Fosfor		16 S Sulf		17 Cl Clor				Ar 18 Argon
IV	K 19 Potasiu	Cu 29 Cupru	Ca 20 Calciu	Zn 30 Zinc	Sc 21 Scandiu	Ga 31 Galiu	Ti 22 Titan	Ge 32 Germaniu	V 23 Vanadiu	As 33 Arsen	Cr 24 Crom	Se 34 Seleniu	Mn 25 Mangan	Br 35 Brom	Fe 26 Fier	Co 27 Cobalt	Ni 28 Nichel	Kr 36 Cripton
V	Rb 37 Rubidiu	47 Ag Argint	Sr 38 Stronțiu	48 Cd Cadmiu	Y 39 Ytriu	49 In Indiu	Zr 40 Zirconiu	50 Sn Staniu	Nb 41 Niobiu	51 Sb Stibiu	Mo 42 Molibden	52 Te Telur	Tc 43 Tehnețiu	53 I Iod	Ru 44 Ruteniu	Rh 45 Rhodiu	Pd 46 Paladiu	Xe 54 Xenon
VI	Cs 55 Cesiu	Au 79 Aur	Ba 56 Bariu	Hg 80 Mercur	La 57 * Lantan	81 Tl Taliu	Hf 72 Hafniu	Pb 82 Plumb	Ta 73 Tantal	Bi 83 Bismut	W 74 Wolfram	Po 84 Poloniu	Re 75 Reniu	85 At Astatiniu	Os 76 Osmiu	Ir 77 Iridiu	Pt 78 Platina	Rn 86 Radon
VII	Fr 87 Franciu		Ra 88 Radiu		Ac ** 89 Actiniu										1) Tot cu litere albe sînt redate hidrogenul și gazele rare.			

LANTANIDELE

Ce 58 Ceriu	Pr 59 Praseodim	Nd 60 Neodim	Pm 61 Prometiu	Sm 62 Samariu	Eu 63 Europiu	Gd 64 Gadoliniu	Tb 65 Terbiu	Dy 66 Disprosiu	Ho 67 Holmiu	Er 68 Erbiu	Tm 69 Tuliu	Yb 70 Yterbiu	Lu 71 Lutețiu

ACTINIDELE

Th 90 Toriu	Pa 91 Protactiniu	U 92 Uraniu	Np 93 Neptuniu	Pu 94 Plutoniu	Am 95 Americiu	Cm 96 Curiu	Bk 97 Berkeliu	Cf 98 Californiu	Es 99 Einsteiniu	Fm 100 Fermiu	Md 101 Mendeleviu	No 102 Nobeliu	Lr 103 Lawrenciu

În total, *considerînd toate elementele cunoscute în prezent,* (tabelul 3.1), *sistemul periodic este alcătuit din 3 perioade mici și anume perioada I cu 2 elemente, a II-a cu 8 elemente, a III-a cu 8 elemente; 3 perioade mari și anume perioada a IV-a cu 18 elemente, a V-a cu 18 elemente, a VI-a cu 32 elemente, și o perioadă, a VII-a, neterminată* (v. tabelul 3.2).

Pe verticală se disting 8 familii naturale ale elementelor, notate cu cifrele romane I—VIII, alcătuite fiecare din cîte o grupă principală sau grupă a și o grupă secundară sau grupă b. Grupa VIII b este alcătuită din 3 ori cîte 3 elemente (total 9), cu începere din perioada a IV-a. *Grupa VIII a este alcătuită din gazele inerte (uneori se mai numește grupa zero).*

Din cele 104 elemente cunoscute în prezent, 92 se găsesc în compoziția substanțelor existente în natură, iar 11 sînt artificiale, obținute de om în laborator. Din total, *82 sînt metale, iar restul sînt nemetale (16) și gaze inerte (6, numite și rare).*

Elementele din perioada a II-a sînt elementele tipice. Metalele — primele elemente din perioadă — au fost trecute în partea stîngă a căsuțelor lor, iar nemetalele — ultimele — în partea dreaptă a căsuțelor. Cu perioada a III-a s-a procedat la fel. În perioadele mari elementele din prima jumătate a perioadelor au fost trecute în partea stîngă a căsuțelor lor, iar cele din a doua jumătate a perioadelor în partea dreaptă a căsuțelor. În tabelul 4.4 este redat sistemul periodic în forma uzuală numită „lungă".

Grupele a sînt alcătuite din elemente aparținînd tuturor perioadelor, iar grupele b sînt alcătuite din elemente aparținînd perioadelor de la a IV-a în sus.

Valența este proprietatea cea mai caracteristică a elementelor (*tabelul 3.3*). Numărul coloanei — familia — exprimă valența maximă posibilă față de oxigen a elementelor aparținătoare (fac excepție elementele din grupa I*b*, cupru, argint și aur, care pot avea și compuși II și III-valenți și elementele din grupa VIIIb din care numai unele ating valența VIII — osmiu și rhodiu).

Tabelul 3.3.

VALENȚA ELEMENTELOR FAȚĂ DE OXIGEN ȘI HIDROGEN

Grupele	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Combinații cu oxigenul	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
Combinații cu hidrogenul	RH	RH_2	RH_3	RH_4	RH_3	RH_2	RH	

Valența față de hidrogen crește în perioade de la I către IV, după care de la mijlocul sistemului periodic (coloana IV) începe a scădea progresiv la I.

Gazele rare sînt „inerte", 0-valente (recent s-a reușit a se sintetiza unii compuși ai acestora cu fluorul și mai recent cu oxigenul).

În fiecare perioadă, caracterul metalic, care este accentuat la început, slăbește pe măsura creșterii masei atomice, apărînd treptat și accentuîndu-se caracterul nemetalic.

Grupa Ia este alcătuită exclusiv din metale. Elementele din această grupă sînt elementele cu caracterul metalic cel mai accentuat. *Grupa VIIa este alcătuită exclusiv din nemetale.* Elementele din această grupă sînt elementele cu caracterul nemetalic cel mai accentuat. *Grupa IIa este alcătuită, de asemenea, exclusiv din metale. Grupele IIIa—VIa conțin nemetale* (primele elemente din grupe), *cît și metale* (restul elementelor). Elementul cu cel mai pronunțat caracter metalic este franciul, iar cel mai pronunțat caracter nemetalic dintre toate elementele îl prezintă fluorul. *În fiecare grupă caracterul metalic se accentuează pe măsura creșterii masei atomice. Toate elementele din grupele b au caracter metalic. Aceste elemente se numesc metale tranziționale.* Regularitatea evoluției caracterului metalic constatată pentru grupele *a* nu se mai face marcată în mod evident în grupele *b*.

3.10. REACȚII CHIMICE

Iată cîteva tipuri de reacții chimice:

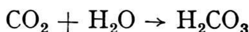
Reacția de combinare. Este o reacție prin care două sau mai multe substanțe diferite se unesc pentru a forma o substanță nouă. Exemple:



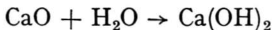
$$Fe + S \rightarrow FeS$$



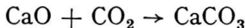
$$3\,H_2 + N_2 \rightarrow 2\,NH_3$$



$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

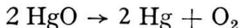


$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$



$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$

Reacția de descompunere. Este o reacție prin care un corp compus se transformă în două sau mai multe corpuri simple, sau corpuri compuse cu alcătuire mai simplă:

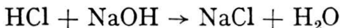


$$2\,HgO \rightarrow 2\,Hg + O_2$$



$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

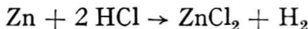
Reacția de neutralizare. Este reacția dintre acizi și baze. Prin această reacție se formează o sare și apă:



$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

Concepția actuală privind acizii și bazele este expusă în capitolul 8.8.

Reacția de înlocuire. Este o reacție prin care o substanță simplă care reacționează cu o substanță compusă înlocuiește un element din substanța compusă:



$$Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

Reacția de schimb. Este o reacție prin care două substanțe compuse își schimbă reciproc unele elemente pentru a se forma alte 2 substanțe compuse:



$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

4. STRUCTURA ATOMILOR ȘI A MOLECULELOR

4.1. STRUCTURA ATOMILOR

4.1.1. GENERALITĂȚI. NUCLEU. ELECTRONI. ORBITALI. NUMERE CUANTICE

Atomii sînt alcătuiți dintr-un nucleu central purtînd sarcini pozitive, în care este concentrată aproape toată masa atomului, și *un număr de electroni care se mișcă extrem de rapid în spațiul din jurul nucleului* *.

Nucleul este format din protoni (particule elementare avînd masa 1 exprimată în unități atomice de masă ** și o sarcină electrică egală și de semn contrar cu cea a electronului — a se vedea în continuare —) *și neutroni* (particule elementare avînd de asemenea masa 1, neîncărcate electric).

Electronii au masa 1/1840 din masa protonului și sînt încărcați cu electricitate negativă. Purtînd cantitatea cea mai mică, elementară, de electricitate, se obișnuiește să se spună că au sarcina electrică —1. Exprimată în unități electrostatice, sarcina electronului este de $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. C.G.S.***.

---

* Diferitele modele atomice propuse succesiv în decursul timpului și dovezile experimentale care au stat la baza elaborării teoriei despre structura atomilor ce se tratează în prezentul capitol sînt arătate sumar în 4.1.4.

** V. definiția unității atomice de masă în 3.5.

*** Unitatea electrostatică C.G.S. de cantitate de electricitate este acea cantitate care atrage sau respinge cu o forță de o dină (dina este forța ce imprimă unei mase de 1 g accelerația de 1 cm/s^2) o cantitate de electricitate egală cu ea, așezată în vid la o distanță de 1 cm.

*Un anumit element se caracterizează printr-un număr determinat de protoni și de electroni (numărul de protoni este egal cu numărul de de electroni, atomul fiind electric neutru). Numărul de neutroni poate varia **. Protonii și neutronii se numesc împreună nucleoni. Numărul total al nucleonilor ce alcătuiesc nucleul unui atom se numește număr de masă. *Numărul de sarcini pozitive ale nucleului (protoni) se numește n u m ă r a t o m i c și se notează cu simbolul Z.*

Diametrul atomilor este de cca 1/100 000 000 dintr-un cm. Diametrul nucleelor și al electronilor — care sînt cam de aceeași mărime — este de 1/10 000 din diametrul atomilor**.

Electronii se mișcă extrem de rapid, în așa numiții o r b i t a l i. Acești orbitali sînt domenii de formă și energie determinată în care pot fi găsiți electronii cu mare probabilitate.

În zona mijlocie a orbitalilor probabilitatea de mișcare a electronilor este maximă. Spre interior și spre exterior ea scade. Este imposibil a determina simultan atît poziția electronului cît și viteza sa. Acesta este principiul incertitudinii (W. Heisenberg 1927) ***.

---

* Speciile de atomi care au același număr de protoni, dar un număr *diferit de neutroni se numesc* **izotopi.** De ex. carbonul are doi izotopi naturali, unul cu masa atomică 12 (care a fost luată drept etalon pentru măsurarea maselor atomice) și altul cu masa atomică 13 (care are un neutron în plus în nucleu). Masele atomice fracționare ale majorității elementelor rezultă din faptul că ele sînt amestecuri de izotopi, în proporții diferite, dar constante în natură.

** Unitatea de măsură uzuală pentru razele atomice (și ionice) este *angströmul* (Å), care reprezintă a suta milioana parte dintr-un centimetru (1 Å = 10^{-8} cm.).

*** El este foarte asemănător cu incertitudinea care există între frecvență și timp pentru orice fel de unde. De pildă, un observator de pe un ponton (punct fix) poate determina frecvența adică numărul de valuri ce trec prin fața pontonului în unitatea de timp,

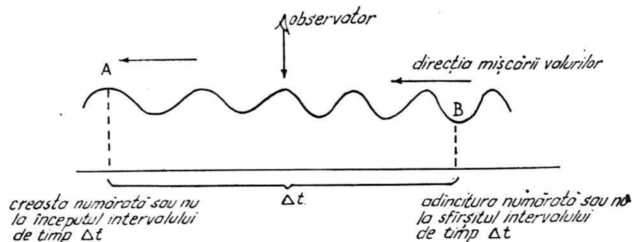


Fig. 4.1. Ilustrarea incertitudinii cu care se face determinarea frecvenței prin numărarea valurilor, care trec printr-un punct, într-un interval de timp dat.

De aceea, mai degrabă, trebuie să ne imaginăm electronul în mișcare, ca o sarcină difuză negativă, de densitate variabilă, distribuită în jurul nucleului, respectiv ca un „nor electronic". Reprezentarea unui astfel de nor trebuie făcută prin însumarea unui foarte mare număr de „fotografii instantanee" ale electronului în mișcare. Va rezulta o grupare de puncte. Un punct reprezintă locul electronului într-un moment dat. Acolo unde punctele sînt mai dese, electronul se află cel mai des, adică cu probabilitatea cea mai mare. Un astfel de nor nu poate avea limite nete. În fig. 4.2 este redat un orbital de tipul așa numit 1s. Domeniul corespunzînd probabilității de existență de 90% a electronului în acest orbital este delimitat printr-o suprafață sferică (în figură apare un cerc). *Orbitalii se definesc în general în acest mod, adică delimitînd domeniul corespunzînd probabilității de existență a electronilor de 90%.* Despre orbitali se tratează în 4.1.3.

---

dacă numără crestele și adînciturile ce trec prin fața lui în intervalul de tip Δt. Frecvența va fi:

$$\text{frecvența} = \frac{\text{numărul de creste} + \text{numărul de adîncituri}}{2\,\Delta t}.$$

Există o incertitudine. Creasta A (fig. 4.1.) poate fi numărată sau nu, la fel adîncitura B. Incertitudinea în privința numărului de creste + numărul de adîncituri este de cca. 2. Prin urmare, în ceea ce privește frecvența, o incertitudine de $\Delta\, \textit{frecvență} = \frac{2}{2\Delta t} = \frac{1}{\Delta t}$.

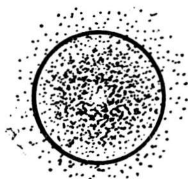


Fig. 4.2. Nor electronic (orbital 1s).

Electronii excitați prin absorbție de energie din exterior (de ex. prin încălzirea la o temperatură satisfăcătoare), *în cuante* (particule infime, indivizibile, de energie, conform concepției lui Planck — respectiv „pachete elementare de energie"), *fac un salt, trecînd într-un orbital mai îndepărtat, stau aici o fracțiune de secundă* (1/10.000.000—1/100.000.000 s), *apoi fac un salt de revenire în orbitalul în care s-au aflat* inițial, *emițînd energia absorbită.*

Electronii se caracterizează prin 4 numere cuantice:

Numărul cuantic principal, care se notează cu litera n. El determină nivelurile de energie de bază din atom și mărimea relativă a orbitalilor. Poate avea valorile $n = 1, 2, 3, 4, 5,...$

Numărul cuantic secundar, care se notează cu litera l. El determină forma spațială a orbitalilor, simetria și continuitatea și discontinuitatea lor. *Poate avea orice valori întregi de la* 0, 1, 2, 3, 4,... etc., pînă la $n - 1$.

Numărul cuantic magnetic, care se notează cu litera m. El determină orientarea în spațiu a *orbitalilor, în cîmp magnetic. Poate avea orice valori de la* —1 pînă la +1, *inclusiv* 0. *În total poate avea* $2l + 1$ valori.

Numărul cuantic de spin, ce definește sensul de rotire al electronului în jurul axei sale. Se notează cu s. El poate avea valorile —1/2 și +1/2.

Pentru a exprima constituția diferită a învelișului electronic al atomilor de diferite elemente, *Pauli a formulat următorul principiu: într-un atom nu pot exista doi electroni avînd toate numerele cuantice identice. Trebuie să difere cel puțin un număr cuantic.*

În general, *pentru o valoare a lui n dată, l poate avea n valori* diferite. De exemplu, pentru cazul cînd $n = 1$, numărul cuantic l nu poate fi decît 0. Pentru cazul cînd $n = 2$, valorile lui l pot fi 0 și 1. Pentru cazul cînd $n = 3$, valorile lui l pot fi 0, 1 și 2. Valoarea maximă posibilă a lui l este $n - 1$.

Pentru fiecare valoare în parte a lui l, numărul cuantic m poate lua $2 \cdot l + 1$ *valori*. De exemplu pentru $l = 0$, m poate avea numai valoarea 0 ($2 \cdot 0 + 1 = 1$ valori), pentru $l = 1$, m poate lua valorile -1, 0, $+1$ ($2 \cdot 1 + 1 = 3$ valori), pentru $l = 2$, m poate lua valorile -2, -1, 0, $+1$, $+2$ ($2 \cdot 2 + 1 = 5$ valori).

Pentru fiecare valoare în parte a lui m, numărul cuantic de spin poate fi $-1/2$ sau $+1/2$.

4.1.2. CUM SE CONSTRUIEȘTE ÎNVELIȘUL ELECTRONIC?

Elementul cu numărul atomic *1 are un singur electron. În continuare, prin trecerea de la un element la altul* cu număr *atomic* mai mare cu 1, *se adaugă succesiv cîte un electron (bineînțeles concomitent se adaugă și cîte un proton în alcătuirea nucleului*, inclusiv și eventual neutroni).

Fiecare electron succesiv adăugat trebuie să aibă cea mai mică energie posibilă, imediat mai mare decît a electronului precedent, exprimată prin cele 4 numere cuantice. Aceasta înseamnă valori crescînde ale numerelor cuantice, începînd de la cele mai mici pînă la cele mai mari posibile. Numărul cuantic principal limitează valoarea maximă posibilă a numărului cuantic secundar, iar acesta limitează valoarea maximă posibilă a numărului cuantic magnetic. *Această limitare* interconexată *și imposibilitatea existenței într-un atom a doi electroni cu toate numerele cuantice identice determină distribuirea electronilor pe straturi, substraturi și orbitali, limitînd în același timp capacitatea în electroni a acestora. Toți electronii cu același număr cuantic n fac parte din același strat.* Prin trecerea de la un număr cuantic n mai mic, la unul mai mare, se trece de la un strat inferior la unul superior. *Substratul este precizat prin*

numărul cuantic l. În interiorul unui același strat, prin trecerea de la un număr cuantic l mai mic, la unul mai mare, se trece de la un substrat inferior la altul superior. Toți electronii care fac parte din același substrat au aceleași numere cuantice n și *l. Fiecare substrat de ordinul l are 2l + 1 orbitali* (valorile pe care le poate avea numărul cuantic *m*). *În cadrul aceluiași substrat, prin trecerea de la un număr cuantic m la altul, se trece de la un orbital la altul. Un orbital poate avea maximum 2 electroni*, numerele lor cuantice de spin diferind (unul avînd valoarea −1/2 iar celălalt +1/2).

În tabelul 4.1 se dau numerele cuantice ale electronilor, conform principiului lui Pauli și gruparea pe straturi, substraturi și orbitali, pe baza acestor numere cuantice.

În rezumat *componența straturilor este:*

— *Stratul I (K*): 1 substrat* cu *1 orbital*

— *Stratul II (L): 2 substraturi, unul cu 1 orbital și altul cu 3 orbitali.*

— *Stratul III (M); 3 substraturi, unul cu 1 orbital, altul cu 3 orbitali și al 3-lea cu 5 orbitali.*

— *Stratul IV (N): 4 substraturi, unul cu 1 orbital, al 2-lea cu 3 orbitali, al 3-lea cu 5 orbitali* și *al 4-lea cu 7 orbitali.*

— Etc., ...

Numărul maxim de electroni dintr-un strat este 2 n^2, în care n este numărul stratului. Stratul I poate avea maximum 2 electroni, al II-lea maximum 8, al III-lea maximum 18, al IV-lea maximum 32 electroni etc.

Variații ale energiei au loc prin trecerea de la un substrat la altul. Fiecare substrat are o energie determinată. (Energia crește de la un substrat inferior către unul superior). *Orbitalii din cadrul aceluiași substrat au aceeași energie.* În ceea ce privește numărul cuantic magnetic *m*, deși sub raport energetic faptul este indiferent, primul electron care se plasează într-un substrat va fi cel cu numărul cuantic $-l$, apoi cel cu numărul cuantic $-l+1$ etc., pînă la ultimul, care va avea numărul cuantic magnetic $+l$. *În fiecare*

---

* Notarea substraturilor cu litere K,L,M,N este luată din spectroscopia cu raze X.

Tabelul 4.1

GRUPAREA ELECTRONILOR PE STRATURI CONFORM NUMERELOR CUANTICE

n	*l*	*m*	*s*	electroni	substratul	stratul
1	0	0	−1/2 +1/2	2	substratul 1 1 orbital (2 electroni)	stratul I (2 electroni)
2	0	0	−1/2 +1/2	2	substratul 1 1 orbital (2 electroni)	stratul II (8 electroni)
	1	−1	−1/2 +1/2	2	substratul 2 3 orbitali (6 electroni)	
		0	−1/2 +1/2	2		
		+1	−1/2 +1/2	2		

Tabelul 4.1 (continuare)

n	l	m	s	electroni	substratul	stratul
3	0	0	−1/2 +1/2	2	substratul 1 1 orbital (2 electroni)	stratul III (18 electroni)
	1	−1	−1/2 +1/2	2	substratul 2 3 orbitali (6 electroni)	
		0	−1/2 +1/2	2		
		+1	−1/2 +1/2	2		
	2	−2	−1/2 +1/2	2	substratul 3 5 orbitali (10 electroni)	
		−1	−1/2 +1/2	2		
		0	−1/2 +1/2	2		
		+1	−1/2 +1/2	2		
		+2	−1/2 +1/2	2		

4	0	0	−1/2 +1/2	2	substratul **1** 1 orbital (2 electroni)	stratul IV (32 electroni)
	1	−1	−1/2 +1/2	2	substratul 2 3 orbitali (6 electroni)	
		0	−1/2 +1/2	2		
		+1	−1/2 +1/2	2		
	2	−2	−1/2 +1/2	2	substratul 3 5 orbitali (10 electroni)	
		−1	−1/2 +1/2	2		
		0	−1/2 +1/2	2		
		+1	−1/2 +1/2	2		
		+2	−1/2 +1/2	2		

Tabelul 4.1 (continuare)

n	*l*	*m*	*s*	electroni	substratul	stratul
	3	−3	−1/2 +1/2	2	substratul 4 7 orbitali (14 electroni)	
		−2	−1/2 +1/2	2		
		−1	−1/2 +1/2	2		
		0	−1/2 +1/2	2		
		+1	−1/2 +1/2	2		
		+2	−1/2 +1/2	2		
		+3	−1/2 +1/2	2		

substrat orbitalii se ocupă numai cu cîte un singur electron (toți electronii aceștia avînd spinii paraleli de valoare —1/2), *și numai după ce s-au ocupat toți orbitalii se adaugă succesiv cel de-al doilea electron — cu spinul antiparalel* +1/2. *(Aceasta este regula multiplicității maxime a lui Hund.)*

Substraturile se reprezintă uzual prin simbolurile 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 3*d* etc., *în care cifra arabă reprezintă stratul iar litera substratul*, de ex.: 1*s* (stratul 1, $l = 0$), 2*p* (stratul 2, $l = 1$), 3*d* (stratul 3, $l = 2$), 4*f* (stratul 4, $l = 3$) etc. Aceste litere s-au adoptat din spectroscopie.

Ordinea energetică a substraturilor este următoarea (Fig. 4.3):

1*s* (primul substrat al stratului 1)
2*s* (primul substrat al stratului 2)
2*p* (al doilea substrat al stratului 2)
3*s* (primul substrat al stratului 3)
3*p* (al doilea substrat al stratului 3)
4*s* (primul substrat al stratului 4)
3*d* (al treilea substrat al stratului 3)
4*p* (al doilea substrat al stratului 4)

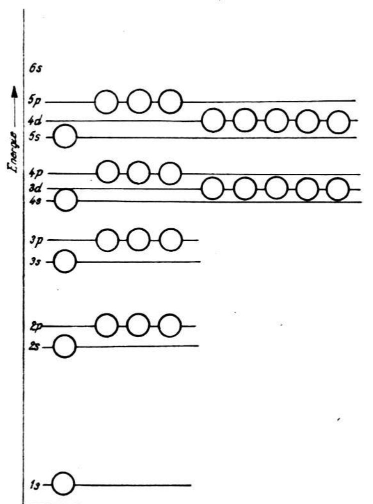


Fig. 4.3. Substraturile electronice. Orbitalii sînt reprezentați prin cercuri.

5*s* (primul substrat al stratului 5)
4*d* (al treilea substrat al stratului 4)
5*p* (al doilea substrat al stratului 5)
6*s* (primul substrat al stratului 6)
4*f* (al patrulea substrat al stratului 4)
5*d* (al treilea substrat al stratului 5)
6*p* (al doilea substrat al stratului 6) etc.

În tabelul 4.2 se arată cum se construiește treptat edificiul electronic al primelor 10 elemente. Tabelul

Tabelul 4.2

NUMERELE CUANTICE ALE ELECTRONILOR DISTINCTIVI AI PRIMELOR 10 ELEMENTE

Simbol	Nr. atomic	Numerele cuantice ale electronilor dinstinctivi				Substraturile electronice și orbitalii lor		
		n	*l*	*m*	*s*	1*s*	2*s*	2*p*
H	1	1	0	0	−1/2	[↑]		
He	2	1	0	0	+1/2	[↑↓]		
Li	3	2	0	0	−1/2	[↑↓]	[↑]	[ ][ ][ ]
Be	4	2	0	0	+1/2	[↑↓]	[↑↓]	[ ][ ][ ]
B	5	2	1	−1	−1/2	[↑↓]	[↑↓]	[↑][ ][ ]
C	6	2	1	0	−1/2	[↑↓]	[↑↓]	[↑][↑][ ]
N	7	2	1	+1	−1/2	[↑↓]	[↑↓]	[↑][↑][↑]
O	8	2	1	−1	+1/2	[↑↓]	[↑↓]	[↑↓][↑][↑]
F	9	2	1	0	+1/2	[↑↓]	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑]
Ne	10	2	1	+1	+1/2	[↑↓]	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓]

permite a se vedea, prin trecerea de la un element la altul, cum se modifică numerele cuantice ale electronului adăugat succesiv, cum se completează orbitalii, substraturile și straturile cu electroni. *Tabelul dă pentru fiecare element numerele cuantice ale „electronului distinctiv", adică ale ultimului electron adăugat.* Este ușor de observat că pentru fiecare element avem de fapt numerele cuantice ale tuturor electronilor acestuia (toți electronii elementelor dinaintea lui). *În partea dreaptă a tabelului orbitalii sînt redați în cadrul substratului prin carouri iar electronii prin săgeți de un sens sau de sens opus, reprezentînd sensul spinului electronului.*

Ocuparea cu electroni a substraturilor pentru toate elementele este ilustrată în fig. 4.4. Situația exactă este redată în tabelul 4.3.

Energia substratului 3d este mai ridicată decît a substratului 4s, de aceea după completarea în întregime cu electroni a substratului 3p (6 electroni), *electronul următor se plasează pe primul substrat al stratului 4*, respectiv *substratul* 4s. *După completarea cu electroni a acestui substrat* (2 electroni) *începe a se completa substratul 3d.*

Există o regulă simplă care scutește de memorizat această ordine energetică a substraturilor: *substraturile se înșiră în ordinea corespunzînd celor mai mici valori ale sumei $n + l$* (care este o măsură a energiei substratului). De ex. substratul 4*s* ($n + l = 4 + 0 = 4$) se completează înaintea substratului 3*d* ($n + l = 3 + 2 = 5$). În cazul cînd două substraturi au aceeași valoare $n + l$, substratul cu numărul cuantic n cel mai mic se va completa mai întîi. De ex. substratul 3*d* ($3 + 2 = 5$) se va completa înaintea substratului 4*p* ($4 + 1 = 5$). *La regula dată se cunosc două excepții.* Cu toate că substratul 5*d* are o energie mai mare decît 4*f*, *după completarea cu electroni a substratului* 6*s* *se plasează în primul rînd un electron pe substratul* 5*d* *și abia după aceea se trece la completarea substratului 4f. Aproximativ același lucru se petrece după completarea cu electroni a substratului* 7*s* (se plasează întîi 1—2 electroni pe substratul 6*d*). Mai este de făcut observația că *în preajma ocupării pe jumătate, sau complet, cu elec-*

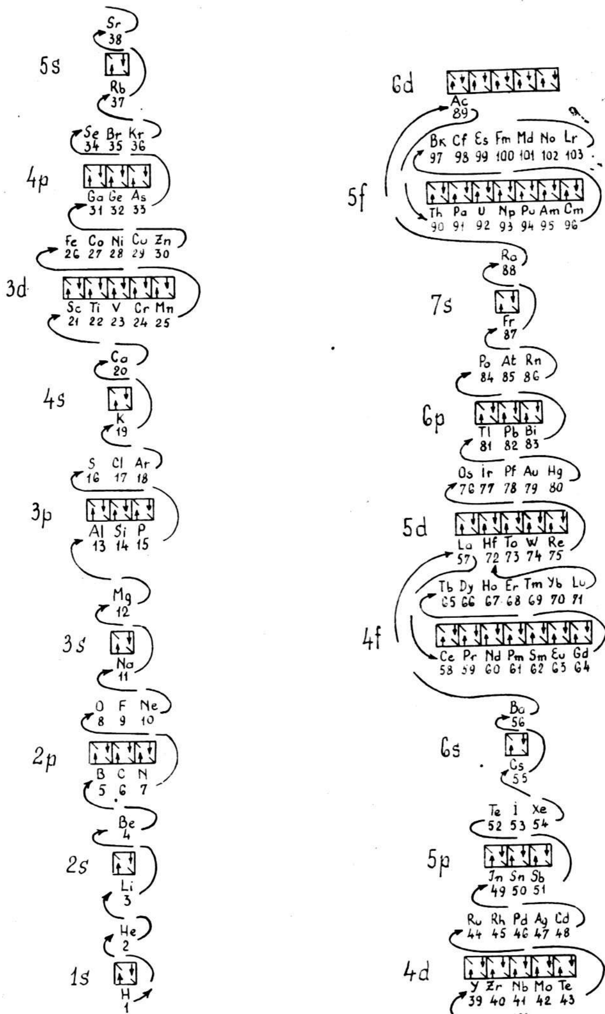


Fig. 4.4. Ocuparea substraturilor cu electroni.

Tabelul 4.3

ÎNVELIŞUL ELECTRONIC AL ATOMILOR

Strat		K	L		M			N	
n		1	2		3			4	
substrat		s	s	p	s	p	d	s	p
1	H	1							
2	He	2							
3	Li	2	1						
4	Be	2	2						
5	B	2	2	1					
6	C	2	2	2					
7	N	2	2	3					
8	O	2	2	4					
9	F	2	2	5					
10	Ne	2	2	6					
11	Na	2	2	6	1				
12	Mg	2	2	6	2				
13	Al	2	2	6	2	1			
14	Si	2	2	6	2	2			
15	P	2	2	6	2	3			
16	S	2	2	6	2	4			
17	Cl	2	2	6	2	5			
18	Ar	2	2	6	2	6			
19	K	2	2	6	2	6		1	
20	Ca	2	2	6	2	6		2	
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2	
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2	
23	V	2	2	6	2	6	3	2	
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1	
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2	
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2	
27	Co	2	2	6	2	6	7	2	
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2	
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1	
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2	
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4

Tabelul 4.3 (continuare)

Strat		K	L	M	N				O				P
n		1	2	3	4				5				
Substrat					s	p	d	f	s	p	d	f	s
35	Br	2	8	18	2	5							
36	Kr	2	8	18	2	6							
37	Rb	2	8	18	2	6			1				
38	Sr	2	8	18	2	6			2				
39	Y	2	8	18	2	6	1		2				
40	Zr	2	8	18	2	6	2		2				
41	Nb	2	8	18	2	6	4		1				
42	Mo	2	8	18	2	6	5		1				
43	Tc	2	8	18	2	6	6		1				
44	Ru	2	8	18	2	6	7		1				
45	Rh	2	8	18	2	6	8		1				
46	Pd	2	8	18	2	6	10						
47	Ag	2	8	18	2	6	10		1				
48	Cd	2	8	18	2	6	10		2				
49	In	2	8	18	2	6	10		2	1			
50	Sn	2	8	18	2	6	10		2	2			
51	Sb	2	8	18	2	6	10		2	3			
52	Te	2	8	18	2	6	10		2	4			
53	I	2	8	18	2	6	10		2	5			
54	Xe	2	8	18	2	6	10		2	6			
55	Cs	2	8	18	2	6	10		2	6			1
56	Ba	2	8	18	2	6	10		2	6			2
57	La	2	8	18	2	6	10		2	6	1		2
58	Ce	2	8	18	2	6	10	2	2	6			2
59	Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6			2
60	Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6			2
61	Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6			2
62	Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	6			2
63	Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6			2
64	Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1		2
65	Tb	2	8	18	2	6	10	9	2	6			2
66	Dy	2	8	18	2	6	10	10	2	6			2
67	Ho	2	8	18	2	6	10	11	2	6			2
68	Er	2	8	18	2	6	10	12	2	6			2
69	Tm	2	8	18	2	6	10	13	2	6			2

Strat		**K**	**L**	**M**	**N**				**O**				**P**			**Q**
n		**1**	**2**	**3**	**4**				**5**				**6**			**7**
Orbital					**s**	**p**	**d**	**f**	**s**	**p**	**d**	**f**	**s**	**p**	**d**	**s**
70	Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6			2			
71	Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1		2			
72	Hf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2		2			
73	Ta	2	8	18	2	6	10	14	2	6	3		2			
74	W	2	8	18	2	6	10	14	2	6	4		2			
75	Re	2	8	18	2	6	10	14	2	6	5		2			
76	Os	2	8	18	2	6	10	14	2	6	6		2			
77	Ir	2	8	18	2	6	10	14	2	6	7		2			
78	Pt	2	8	18	2	6	10	14	2	6	9		1			
79	Au	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		1			
80	Hg	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2			
81	Tl	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
82	Pb	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
83	Bi	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
84	Po	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
85	At	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
86	Rn	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
87	Fr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
88	Ra	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
89	Ac	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
91	Pa	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
94	Pu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2
95	Am	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2
96	Cm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6		2
98	Cf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2
99	Es	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2
100	Fm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2
101	Md	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2
102	No	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2
103	Lr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
104	—	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2

troni a orbitalilor unui substrat (n — 1)d, se constată trecerea unuia din cei doi electroni din substratul ns în substratul (n — 1)d. Energia consumată pentru această trecere este compensată de completarea sau semicompletarea substratului (n — 1)d, situație mai favorabilă din punct de vedere *energetic. Același lucru se constată și în ceea ce privește substraturile (n — 2)f.* În preajma ocupării complete sau pe jumătate a celor 7 orbitali, se constată trecerea de electroni de pe substratul $(n - 1)d$ pe substratul $(n - 2)f$.

Configurația electronică a elementelor poate fi reprezentată prin așa-numita formulă electronică. Se menționează, succesiv, substraturile, iar numărul de electroni din fiecare substrat se specifică sub formă de exponent:

Li (număr atomic 3) : $(1s)^2\ (2s)^1$ sau numai $1s^2\ 2s^1$
C (număr atomic 6) : $(1s)^2\ (2s)^2$ sau numai $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$
F (număr atomic 9) : $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^5$ sau numai $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ *.

După un sistem de notație foarte uzual, cînd orbitalul are un singur electron nu se mai scrie nimic în exponent (analog cu notația din matematică, puterea 1 nu se mai scrie, se subînțelege).

Dacă este necesar, se poate face chiar o precizare a orbitalilor prin simbolurile lor. De exemplu pentru orbitalii p: p_x, p_y, p_z etc. (a se vedea în continuare). De pildă în cazul oxigenului:

0 (număr atomic 8) : $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p_x)^2\ (2p_y)^1\ (2p_z)^1$.

4.1.3. ORBITALI

Termenul „orbital" este prescurtarea expresiei „funcție de undă orbitală" ψ, ce descrie mișcarea electronilor. Utilizarea sa s-a extins și pentru ψ², respectiv domeniul în care se poate afla cu maximum de probabilitate elec-

* Pentru simplificare se poate scrie gazul rar aflat înaintea elementului respectiv, după care se menționează substraturile ulterioare și completarea lor cu electroni. De ex. F: [He]$2p^5$.

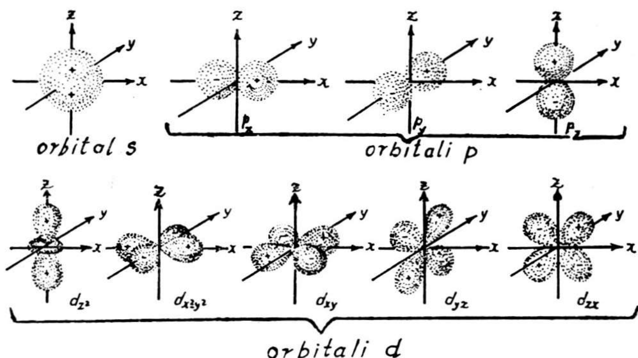


Fig. 4.5. Orbitali atomici

tronul (v. 4.1.4). *Aceasta este concepția curentă din chimie a termenului orbital* (v. și 4.1.1). *Diferitele tipuri de orbitali sînt reprezentați în fig. 4.5* sub forma spațială de „nor electronic" (v. 4.1.1), fără însă a se diferenția „densitatea de probabilitate" ψ^2, sau mai pe scurt „probabilitatea" prezenței electronului și delimitînd norul printr-un contur net corespunzînd în toate cazurile densității de probabilitate de 90%. *În fig. 4.6 sînt redați cîțiva orbitali sub forma uzuală, curentă*, respectiv numai aceste „conture".

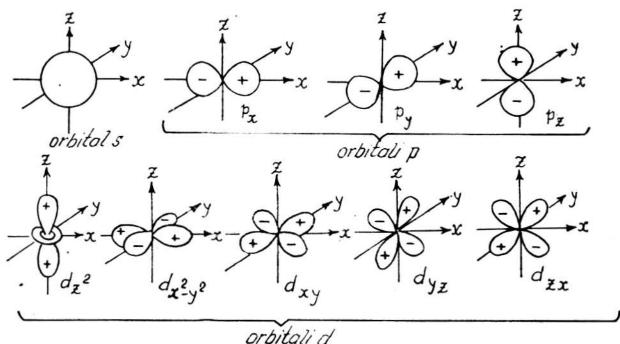


Fig. 4.6. Orbitali atomici (forma uzuală de prezentare).

Orbitalii s *sînt de formă sferică. Ei diferă ca mărime, în funcție de numărul cuantic n. Deoarece numărul cuantic magnetic m poate lua o singură valoare* (l în cazul orbitalilor s fiind 0, suma $2l + 1 = 1$) *există numai cîte un singur orbital s pentru fiecare număr cuantic principal n.*

Orbitalii p *sînt 3 la număr pentru fiecare valoare a lui n, apărînd numai de la $n = 2$ în sus* (l fiind $= 1$ avem $2 \cdot 1 + 1 = 3$). *Forma lor este bilobară* (2 lobi alipiți: 2 lobi în formă de pară alipiți la locul codițelor). Cei 3 orbitali sînt reciproc perpendiculari, fiind orientați de-a lungul celor 3 axe rectangulare. Originea lor comună este nucleul atomic. Ei se notează respectiv p_x, p_y, p_z. Mărimea orbitalilor p este dată de numărul cuantic n. Orbitalii p se întrepătrund între ei și de asemenea cu orbitalul s aparținînd aceluiași număr cuantic principal. Lobii fiecărui orbital p sînt despărțiți de un plan nodal ce trece prin nucleul atomului. Semnul funcției de undă orbitale se schimbă prin trecerea dintr-o parte în alta a planului nodal.

Orbitalii d *sînt cinci la număr pentru fiecare valoare a lui n, apărînd numai de la $n = 3$ în sus.* (l fiind $= 2$ avem $2 \cdot 2 + 1 = 5$). *Forma lor este tetralobară.* Trei din orbitali au lobii între axele de coordonate. Acești orbitali se notează respectiv d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}. Un al patrulea orbital are lobii în direcția axelor *ox* și *oz* și se notează cu: $d_{x^2-y^2}$, iar al cincilea orbital are doi lobi de-a lungul axei *oz* și un lob inelar la mijloc (rezultat din suprapunerea unui orbital $d_{z^2-y^2}$ cu un orbital $d_{z^2-x^2}$). Aceasta se notează d_{z^2}.

Probabilitatea ψ^2 *de aflare a electronului în orbitalii 1s și 2s este arătată în fig.* 4.7. *și* 4.8. *Se vede că orbitalii 1s sînt sferici, iar orbitalii 2s sînt alcătuiți din două pături* (zone) *sferice* (datorită apariției unei suprafețe nodale noi pentru $n = 2$), respectiv electronul se află cu cea mai mare probabilitate în zona acestor 2 pături sferice. *Orbitalii 3s sînt alcătuiți din* 3 *pături sferice etc. (total n pături sferice). Orbitalii 2p au densitatea de probabilitate maximă* a găsirii electronului *în centrul lobilor. Orbitalii* 3*p au,* după cum se vede,

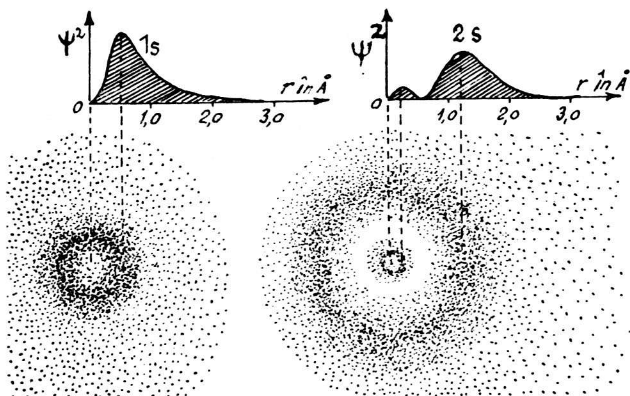


Fig. 4.7. Probabilitatea ψ^2 *a prezenței unui electron* 1s *și a unui electron 2s în jurul nucleului, în funcție de distanța de la nucleu r,*

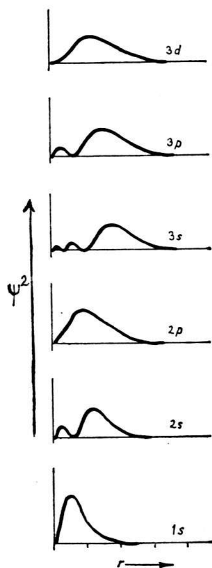


Fig. 4.8. Probabilitatea ψ^2 *a prezenței electronului* 1s, 2s, 2p, 3s, 3p *și* 3d *în funcție de distanța de la nucleu.*

două zone cu probabilitate mai mare, orbitalii 4p au trei astfel de *zone* etc., *în total n* — 1 *zone. Orbitalii d au n* — 2 *zone orbitale.*

Pe măsura creșterii numărului atomic, orbitalii — de toate tipurile — *sînt din ce în ce mai voluminoși, mai extinși.*

Ordinea energetică a substraturilor, pe baza regulei $n + l$ rezultă, de asemenea, *calitativ, după cum se va vedea în continuare, din forma orbitalilor și din ocuparea succesivă a lor cu electroni.*

În cazul atomului de hidrogen, primul element din sistemul periodic, *orbitalii* 3*s și* 3*d au aceeași energie.* Aceasta pentru că electronul — singurul electron al atomului de hidrogen — resimte în oricare din orbitalii acestor substraturi, prezența sarcinii pozitive a nucleului de valoare exact +1. *Să luăm acum un atom cu număr atomic mai mare de ex. Na* (Z = 11). *Miezul de neon al acestuia are* 10 *electroni* (2 + 2 + 6) *și nucleul are sarcina* +11. *Electronul al* 11-*lea aflat în orbitalul* 3*s resimte mai mult decît o sarcină* +1 *(diferența* 11— — 10 = 1) *deoarece orbitalul* 3*s este alcătuit din* 3 *zone sferice și pătrunde adînc în miezul de neon al sodiului. Drept consecință, acest electron este imperfect ecranat. Sarcina nucleară efectivă ce resimte* este deci mai mare decît 1, *se apropie chiar de* 2. *Pentru orbitalii* 3*p care sînt mai puțin penetranți spre nucleu ca* orbitalul *3s* (sînt bilobari și lobii sînt alcătuiți numai din 2 zone orbitale), *sarcina nucleară efectivă este între* 1 *și* 2. *Orbitalii* 3*d sînt practic nepenetranți, sarcina nucleară efectivă* ce ar simți-o un electron într-un astfel de orbital *este* 1 (au o singură zonă lobară).

În atomii multielectronici energia fiecărui substrat depinde de populațiile tuturor celorlalte substraturi. Dacă la hidrogen toate substraturile diferitelor straturi au aceeași energie, trecînd la atomii următori, substraturile se scindează și în același timp coboară la energii mai mici, unele mai mult, altele mai puțin. Coborîrea la energii mai mici se produce pentru că gradul în care un electron dintr-un anumit orbital este ecranat față de sarcina nucleară de către toți ceilalți electroni este insuficient

pentru a împiedica o creştere treptată a sarcinii nucleare efective odată cu creşterea numărului atomic. *Valorile energetice ale diferitelor substraturi electronice sînt date în fig. 4.9.*

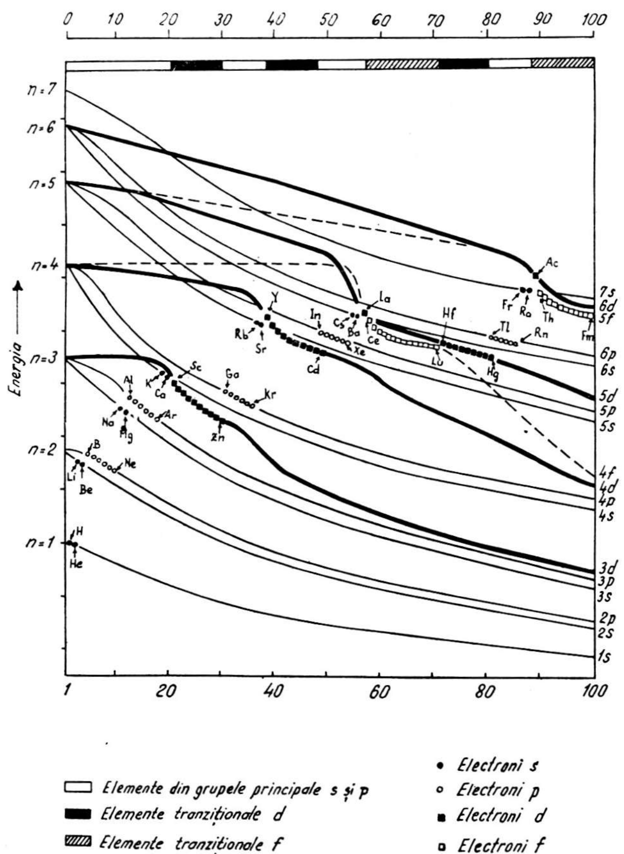


Fig. 4.9. Variaţia energiei substraturilor electronice în funcţie de numărul atomic Z (— substraturi s şi p; ▬ substraturi d; — — substraturi f).

Diagrama este așa de complicată datorită faptului că subnivelele nu coboară paralel ci pe căi variate și oarecum aparent fără o regularitate anumită.

Substraturile 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p* *se găsesc în această ordine la toți atomii cunoscuți. În timpul completării acestui set* de orbitali *cu electroni, energia orbitalilor superiori încă necompletați cu electroni este afectată în mod diferit de puterea de ecranare a electronilor plasați. Orbitalii* 3*d* *care pătrund destul de puțin în miezul atomului scad foarte puțin în energie pînă la elementul* 18, *Ar* ($1s^2$, $2s^2$, $2p^8$, $3s^2$, $3p^6$). *Orbitalii* 4*s* *și* 4*p*, *în special* 4*s* *care pătrund pe o bună porțiune în miezul atomului, coboară energetic de-a lungul unei pante abrupte. Astfel, cînd se adaugă* 2 *electroni în plus pentru a se forma atomii de K* ($Z = 19$) *și Ca* ($Z = 20$), *ei se plasează pe orbitalul* 4*s* *care a căzut sub orbitalii* 3*d*. Odată cu adausul acestor doi electroni, *sarcina nucleară crește de asemenea cu două unități. Deoarece orbitalii* 3*d* *pătrund considerabil în orbitalii* 4*s*, *rezultatul este că sarcina nucleară efectivă pentru orbitalii* 3*d* *crește destul de brusc și, în consecință, vor cădea mult sub orbitalii* 4*p*, *pînă aproximativ la nivelul orbitalilor* 4*s*. *Electronul următor intră într-un orbital* 3*d* *(se formează elementul* 21 = *Sc*). Acest electron plasat pe un orbital 3*d* ecranează orbitalii 4*p* mai eficient decît ecranează restul orbitalilor *d*, așa că aceștia rămîn orbitali la dispoziție ca avînd energia cea mai joasă. *Electronul următor (Ti* : $Z = 22$*)*, în consecință, *este de asemenea plasat tot într-un orbital* 3*d*. *Procesul continuă* pînă la ocuparea completă cu electroni a orbitalilor 3*d* și apoi a celor 4*p*. În continuare se plasează un electron pe orbitalul 5*s* (Rb, $Z = 37$). Ecranarea orbitalilor 4*d* de către acest electron este foarte slabă și ei coboară mult în energie. Procesul se continuă prin ocuparea cu încă un electron a orbitalului 5*s*, substratul orbitalilor 4*d* ajungînd apreciabil mai coborît decît 5*p*. Următorul electron se plasează pe un orbital 4*d* (Y, $Z = 39$). În continuare se ocupă cu electroni orbitalii 4*d* și apoi 5*p*. În timpul ocupării în continuare cu electroni a orbitalului 6*s*, care se afla coborît sub substratul orbitalilor 5*d* și 4*f*, cad și aceștia, astfel că *după*

Ba $(Z = 56)$, *substraturile* 6*s*, 5*d* și 4*f* *au relativ aproape aceeași energie*. Următorul electron se plasează pe un orbital 5*d* (La, $Z = 57$), după care, *începînd de la primul lantanid*, Ce ($Z = 58$) și pînă la Lu ($Z = 71$), *se ocupă cu* 14 *electroni cei* 7 *orbitali* 4*f*, *care devin interiori*, apoi se continuă cu ocuparea orbitalilor 5*d* (restul elementelor *d* de la Hf ($Z = 72$) pînă la Hg ($Z = 80$). *Lantanidele nu pot forma compuși în care să fie angajați electroni interiori* 4*f*, *orbitalii* 4*f* *fiind puțini extinși*. După ocuparea cu electroni a substratului 6*p* se ocupă cu electroni substratul 7*s* căzut sub substraturile 5*f* și 6*d*. După aceasta, în cazul Ac ($Z = 90$) se plasează un electron pe substratul 6*d*, după care urmează actinidele, ocupîndu-se cu 14 electroni, de la Th ($Z = 90$) și pînă la La ($Z = 103$), substratul 5*f*, ce devine interior. *Spre deosebire de lantanide, actinidele pot avea o multiplicitate de stări de oxidare* *, *datorită valorilor energetice aproape identice ale orbitalilor* 5*f*, 6*d* *și* 7*s*. *În afară de aceasta, orbitalii* 5*f* *au o mai mare extindere în spațiu* în raport cu orbitalii 6*s* și 6*p*, decît orbitalii 4*f* în raport cu orbitalii 5*s* și 5*p*. *Astfel actinidele pot forma legături prin electronii* 5*f*.

4.1.4. DOVEZI EXPERIMENTALE PRIVIND TEORIA STRUCTURII ATOMICE

Primul constituent al atomilor pus în evidență a fost electronul. Razele „catodice" emise de către electrodul catod, în cazul descărcărilor electrice în gaze (de orice fel), nu sînt altceva decît un fascicol de „electroni". Natura și mărimea sarcinii și masa electronilor au fost determinate pe baza sensului și mărimii devierii în cîmp electric.

Bineînțeles, *atomii fiind electric neutri, în constituția lor trebuie să intre și sarcini pozitive. Thomson, care a propus primul model atomic modern, a conceput un atom sferic, electricitatea pozitivă și electronii fiind repartizați omogen*.

---

* Noțiunea de stare de oxidare este dezvoltată în 8.7.2.

Rutherford bombardînd foițe subțiri de metal cu particule α*, constată că numai 1 : 10 000 din particulele α sînt deviate, restul pătrund prin metal aproape nedeviate. Din aceasta conchide că atomii nu sînt compacți, ci conțin un spațiu gol foarte mare iar electricitatea pozitivă este concentrată într-un singur loc și nu diseminată în interiorul atomilor cum afirma Thomson. Pe această bază el *propune un model planetar* pentru atom, *conform concepției sale atomii sînt alcătuiți dintr-un nucleu pozitiv în jurul căruia se rotesc electronii.*

Pentru a explica structura spectrelor de linii (v. în continuare) *Bohr postulează că atît timp cît electronii se rotesc în jurul nucleului pe anumite orbite permise nu se emite energie, și că prin absorbția unor cuante de energie electronii trec pe orbite permise cu raze din ce în ce mai mari, de pe care apoi sar înapoi pe orbita pe care s-au găsit inițial, emițînd energia absorbită.*

Mai tîrziu modelul atomic a fost perfecționat, ajungîndu-se treptat la cel actual. Neemiterea de energie cînd electronul se rotește pe diferite orbite — postulată de Bohr — sau cînd se mișcă orbitalii de concepție actuală (v. 4.1.3) — *se explică simplu prin faptul că în această mișcare se produc unde*** *staționare care nu emit energie spre exterior. Un exemplu cunoscut de unde staționare este acela al coardelor. Coardele au noduri, în care amplitudinea mișcării este zero.* Suprafețele fixate au linii nodale *(fig.* 4.10*)*. În cazul *cînd oscilația se produce în spațiu se formează suprafețe nodale. Acesta este cazul oscilației electronilor în spațiul în jurul nucleului. Forma orbitalilor este dată de aceste suprafețe nodale ce le măr-*

---

* Particule formate prin radioactivitatea elementelor radioactive naturale (radiu, poloniu, actiniu), avînd masa = 4 unități atomice de masă și sarcina + 2 (pozitivă de 2 ori mai mare ca a electronului).

** *Un corpuscul în mișcare poate fi tratat ca un fenomen ondulator*, lungimea de undă atașată corpusculului fiind $\lambda = h/mv$ (de Broglie, 1924), în care h este constanta lui Plank, m este masa și v viteza. Electronul în mișcare se comportă ca o undă.

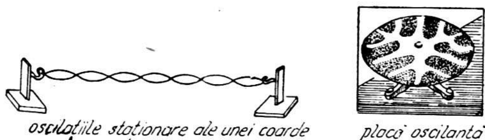


Fig. 4.10. Oscilații staționare liniare și în plan.

gineşte spre exterior *. *De asemenea şi scindarea în zone* (v. 4.3.1., fig. 4.8).

În fig. 4.11 este reprezentat modelul unei unde staţionare tridimensionale într-o „cutie cubică". Se recunosc uşor „orbitalii" 1*s* şi 2*p*.

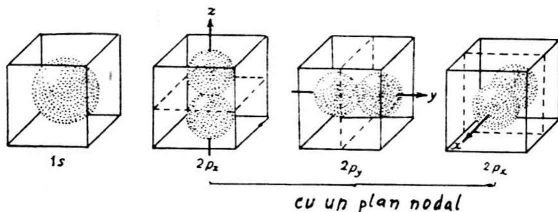
Gazele aduse la incandescenţă, sau supuse unor descărcări electrice (la presiune redusă în tubul Geissler), *emit lumină.* Dacă această lumină este examinată cu ajutorul unui spectroscop se constată că *spectrul format,* spre deosebire de spectrul continuu de benzi (roşu, portocaliu, galben etc.) al substanţelor solide sau lichide aduse la incandescenţă, *este un spectru de grupe (serii) de linii de diferite culori. Acest spectru*

---

* *Pentru unda tridimensională a mişcării electronului în cîmpul unui proton este valabilă ecuaţia de undă a lui Schrödinger:*

$$\frac{\partial^2\psi}{dx^2} + \frac{\partial^2\psi}{dy^2} + \frac{\partial^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V) = 0$$

unde ψ *este funcţia de undă. Ea este o măsură a amplititudinii* undei electronice în spaţiul din jurul uncleului. E este energia totală, V este energia potenţială a atomului, m este masa electronului iar h este constanta lui Planck. Integrarea ecuaţiei de undă şi obţinerea valorilor ψ nu e posibilă decît pentru anumite valori ale lui E, numite valori proprii şi determinate de numerele cuantice n (1,2,3 ...). *Soluţiile stărilor staţionare obţinute se numesc funcţii de undă orbitale sau orbitali.* Valorile funcţiei de undă, respectiv amplitudinile ψ, pot fi pozitive sau negative. Acolo unde amplitudinea este zero electronul nu ajunge. Pătratul amplitudinii, respectiv ψ^2, valoare exclusiv pozitivă, reprezintă probabilitatea găsirii electronului în punctul corespunzător amplitudinii. Prin extindere, numele de orbital se dă şi domeniului ce cuprinde 90% din densitatea de probabilitate de aflare a electronului, respectiv „norului" electronic.



4.11. Modelul unei unde staționare într-o „cutie cubică".

este produs de atomii gazelor respective. Edificiul substanțelor lichide și solide este compact, se desface mai greu în atomi. La gaze, moleculele sînt nelegate între ele, independente și aflate la distanțe mari, de aceea se desfac ușor în atomi. *Spectrele continui* (și cele de benzi de radiații) *sînt date de molecule.*

Spectrele de linii sînt întotdeauna alcătuite la fel, ele *sînt caracteristice pentru diferitele elemente.* Cu creșterea numărului atomic spectrul se complică. Spectrele elementelor asemănătoare din punct de vedere chimic (care fac parte din aceeași grupă a sistemului periodic) sînt asemănătoare.

În figura 4.12 *este ilustrat* schematic *spectrul de linii* (atomic) *al hidrogenului. Între frecvențele liniilor fiecărei serii* s-a constatat că *există o dependență strînsă care a putut fi exprimată printr-o relație matematică simplă: frecvența fiecărei linii din fiecare serie rezultă pe baza diferenței a doi termeni. Dintre aceștia descăzutul este constant iar scăzătorul se micșorează progresiv,* discontinuu, *în trepte (cuvîntul consacrat este „discret").*

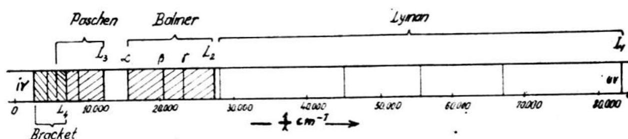


Fig. 4.12. Spectrul hidrogenului $\left(\lambda = \textit{lungimea de undă; } c = \textit{viteza luminii; } \nu = \textit{frecvența; } \lambda = \frac{c}{\nu}, \textit{ de unde } \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \cdot c\right)$.

Cînd scăzătorul devine zero, rămîne doar primul termen al seriei. El reprezintă frecvența liniei de margine a seriei. Termenii scăzători succesivi, din fiecare serie, nu sînt altceva decît frecvențele liniilor marginale ale celorlalte serii cu lungimile de undă mai mari. Deci *frecvența diferitelor linii dintr-o serie rezultă din diferența dintre frecvența liniei marginale a seriei respective și frecvența liniilor marginale ale celorlalte serii cu lungimi de undă mai mari*:*

frecvența liniei α = *frecvența liniei* L_2 — *frecvența liniei* L_3

$$15250 \cdot c = 27400 \cdot c - 12150 \cdot c = (27400 - 12150) \cdot c = 15250 \cdot c$$

frecvența liniei β = *frecvența liniei* L_2 — *frecvența liniei* L_4

$$20600 \cdot c = 27400 \cdot c - 6800 \cdot c = (27400 - 6800) \cdot c = 20600 \cdot c$$

Lumina, după cum se știe, este o formă a energiei. Emisia (sau absorbția) de lumină este deci o emisie (sau absorbție) de energie. Energia radiației luminoase este proporțională cu frecvența acesteia. Spectrul fiind de linii și nu continuu, reiese că ***energia luminoasă emisă (și cea absorbită,*** pentru că nu se poate produce emisie decît după o prealabilă absorbție) ***nu poate avea decît „a n u m i t e" valori (frecvențe) posibile, perfect determinate.***

Valorile acestea sînt conexate între ele formîndu-se grupuri (serii). ***Diferitele energii*** (frecvențe) ***ale radiațiilor individuale ce alcătuiesc un grup rezultă din dife-***

---

* Forma uzuală întîlnită a relației acesteia este $1/\lambda = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$, în care R este constanta universală a lui Rydberg ($R = 109.679\ cm^{-1}$), n are o valoare constantă pentru fiecare serie (de ex. pentru seria lui Balmer, fizicianul care a descoperit relația dată, $n = 2$), iar m are valorile $n + 1$, $n + 2$, $n + 3$ ...

rența dintre valoarea a două energii și anume energia radiației marginale a grupului respectiv și energia radiațiilor marginale a grupurilor de frecvență mai mică a radiațiilor. *Acesta înseamnă că emisia unei radiații are loc prin trecerea (t r a n z i ț i a) de la o stare energetică la altă stare energetică, energia radiației emise fiind diferența celor două energii.* Această diferență este destul de mare. Faptul înseamnă că *trecerea de la o stare energetică la alta nu se produce continuu ci discontinuu (d i s c r e t) prin emisia sau absorbția unor „p a c h e t e" de energie. Aceste „pachete elementare" de energie se numesc „c u a n t e". Trecerea de la o stare energetică a atomului, la alta, reprezintă emisia (sau absorbția) unei cuante de energie.* Cuantele sînt proporționale cu frecvența.

Care constituenți ai atomului pot produce această emisie de energie? Desigur, electronii!

Se consideră că *procesul are loc astfel: electronii dintr-un strat energetic exterior sînt excitați, absorbind energie sub formă de cuante* (prin încălzire, sau prin lovire cu alți electroni în tubul de descărcări electrice) *și trec pe nivele de energie mai înaltă, de unde revin pe nivelul energetic fundamental sau cel de pe care au plecat, emițînd energia absorbită.*

Substanțele puse pe anticatodul tuburilor de raze catodice emit raze luminoase de lungime de undă foarte mică numite *raze Röntgen sau* X. *Spectrul lor* (obținut în condiții speciale) * *este format din serii de linii numite K, L, M, N, O...* La început elementele ușoare au numai seria de linii *K*, apoi la elementele următoare apar pe rînd seriile *L, M, N*, producîndu-se în același timp o deplasare a seriilor spre lungimile de undă mai mici, fără însă a se modifica distanțele dintre liniile seriilor (fig. 4.13).

Procesul se explică astfel: *Fascicolul compact de electroni ce* pornește din catod *pătrunde adînc în edi-*

* Cu rețele cristaline, deoarece lungimea lor de undă este foarte mică și astfel nu se pot folosi prisme sau rețele de difracție (v. și 7.3.).

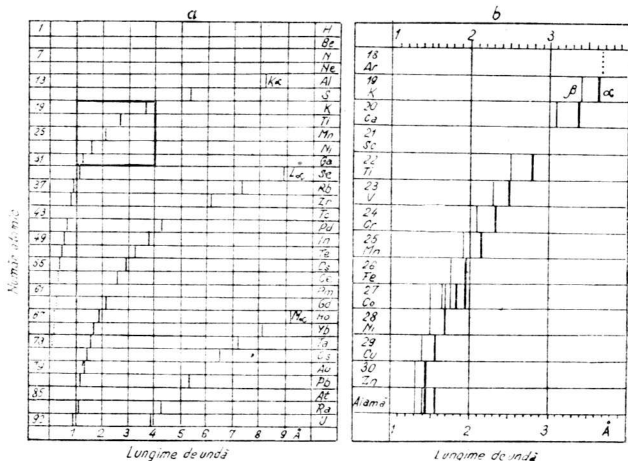


Fig. 4.13. Spectrul de raze X. Liniile α din seriile K, L și M ale elementelor. Liniile α și β din seria K.

ficiul atomic și electronii săi lovesc electronii din straturile interioare ale atomilor, expulzîndu-i afară din atomi. În locul lor vin electroni din straturile exterioare, emițîndu-se astfel liniile Röntgen *din seriile K, L, M,... Faptul că seriile K, L, M,... sînt la fel la toate elementele înseamnă că straturile interioare sînt alcătuite la fel. Trecerea de la un element la altul se face prin adausul unui electron. Electronii succesiv adăugați se așează în straturi, care la un moment dat se umplu complet și începe un nou strat. Aceasta duce la apariția pe rînd a seriilor K, L, M,... Deplasarea seriilor spre lungimile de undă mai mici corespunde cu apropierea straturilor electronice de nucleu pe măsura creșterii numărului atomic.*

Între lungimile de undă ale fiecărei linii și „locul" elementului în sistemul periodic al elementelor, respectiv „numărul atomic", ce se notează după cum s-a menționat cu Z, este o strînsă dependență. Moseley a arătat că rădăcina pătrată a frecvenței $\sqrt{\nu}$ *diferitelor linii din spectrul*

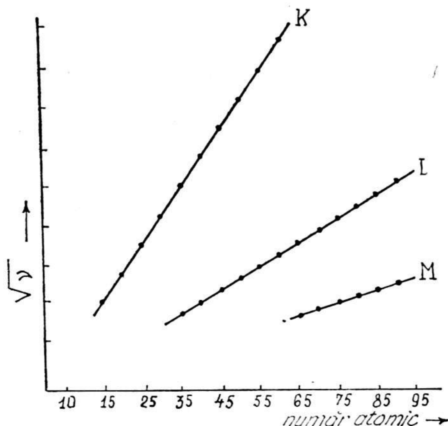


Fig. 4.14. Legea lui Moseley.

de raze ***Röntgen*** *este funcție liniară de numărul atomic al elementelor* (fig. 4.14).

Și în cazul spectrelor Röntgen frecvențele diferitelor linii ale unei serii de linii (*K*, *L*, *M*...) corespund diferenței a doi termeni (în care de data aceasta intră și numărul atomic *Z*).

4.1.5. ÎNȚELEGEREA PERIODICITĂȚII PROPRIETĂȚILOR ELEMENTELOR PE BAZA CONFIGURAȚIEI ELECTRONICE

4.1.5.1. OCUPAREA CU ELECTRONI A STRATURILOR ȘI SUBSTRATURILOR

În sistemul periodic fiecare perioadă începe cu un element al cărui electron distinctiv inaugurează un strat nou, stratul anterior fiind complet (sau incomplet) ocupat cu electroni. *Tabelul* 4.4 *cuprinde sistemul periodic al elementelor în forma așa-numită lungă* (cu perioadele mari desfășurate). Grupa VIIIb (v. tabelul **3.3**). a fost defalcată în grupele VIIIb, IXb și Xb.

În perioada I se ocupă cu electroni substratul 1*s*. Perioada are două elemente datorită faptului că un substrat *s* poate avea maximum doi electroni.

Tabelul nr. 4.4

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR (FORMA LUNGĂ)

1																	1 H	2 He
	Elemente *s*												Elemente *p*					
	Ia	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
			Elemente *d*															
3	11 Na	12 Mg	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	IXb	Xb	Ib	IIb	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104														

Elemente *f*

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

În perioada a II-a și a III-a se ocupă succesiv cu electroni substraturile 2*s și* 2*p apoi* 3*s și* 3*p*. Aceste perioade au fiecare cîte opt elemente, datorită faptului că substraturile de tipul *s* pot avea maximum doi electroni și cele de tipul *p* maximum șase electroni (total 8 electroni). Pe cei trei orbitali ai straturilor *p*, la început — după cum s-a arătat — se plasează cîte un singur electron și abia după aceea cel de-al doilea electron. Ultimul element al ambelor perioade este un element avînd toate straturile complet ocupate cu electroni. Este vorba de gazele rare (inerte), He, Ne, Ar. De observat că Ar are 8 electroni pe stratul III, dar acest strat mai mare are un substrat liber 3*d*, ce ar putea conține electroni. Numai He și Ne au efectiv toate straturile saturate cu electroni.

În perioada I intră elementele H și He, în perioada a II-a: Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, în perioada a III-a: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar.

În perioada a IV-a se ocupă la început cu electroni substratul 4*s*: K are un electron pe substratul 4*s*, apoi Ca are doi electroni pe acest substrat. *Urmează în continuare zece elemente* (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), *în cazul cărora se completează cu* 1...10 *electroni substratul* 3*d*, *care are o energie mai mică decît substratul* 4*p*. Pe cei cinci orbitali *d* se plasează la început cîte un electron și abia după aceea se plasează și cel de-al doilea electron (v. și fig. 4.4.). *Datorită situației mai favorabile energetic a semiocupării, sau a ocupării complete cu electroni a substratului* 3*d*, chiar dacă substratul 4*s* (exterior) rămîne numai cu un singur electron, *în cazul elementului al* 4*-lea (Cr) și al* 9*-lea (Cu) configurația electronică va fi cu* 5 *și respectiv* 10 *electroni pe substratul* 3*d și numai cu un singur electron pe substratul* 4*s*, *un electron trecînd de pe substratul* 4*s pe substratul* 3*d* (tabelul 4.3). *În continuare*, după ocuparea completă cu electroni a substratului 3*d*, se *trece la completarea substratului imediat următor* din punct de vedere energetic 4*p*, care poate avea maximum 6 electroni. (Elementele sînt: Ga, Ge, As, Se, Br, Kr). Ultimul element este un gaz rar, Kr, avînd ca și Ar stratul ultim (al IV-lea în acest caz) ocupat cu 8 electroni, deci cu

substraturile exterioare 4*d* și 4*f* libere, straturile anterioare fiind complet ocupate cu electroni.

În perioada a V-a situația este analoagă. Se completează la început cu electroni substratul 5*s* (Rb, Sr) apoi se ocupă cu electroni substratul 4*d* (elementele Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd). Și în acest caz se tinde la o ocupare cît mai completă cu electroni a substratului 4*d*, rămînînd numai un electron pe substratul 5*s*. Aici procesul este și mai marcat ca în perioada a IV-a. Dacă în perioada a IV-a, la Mn se revenea, și substratul 4*s* avea doi electroni, starea menținîndu-se pînă la Cu, în perioada a V-a, cu începere de la Nb, substratul 5*s* nu rămîne decît cu un singur electron. Situația se explică desigur prin diferența foarte mică energetică între substraturile 5*s* și 4*d* — mai mică decît între 4*s* și 3*d* —, ea devenind și mai mică pe măsura ocupării cu electroni și creșterea sarcinii nucleului. La Pd asistăm la situația că pe ultimul strat, nu se mai află nici un electron, substratul 4*d* ocupîndu-se complet cu cei zece electroni. După Cd începe ocuparea cu electroni a substratului 5*p* (elementele In, Sn, Sb, Te, I, Xe).

În perioada a VI-a se completează la început substratul 6*s* (Cs, Ba), *apoi, după cum am menționat,* se face o excepție *deși substratul* 5*d are o energie mai ridicată decît* 4*f, se plasează un electron pe acesta* (La). *În continuare* se revine și *se completează* mai departe *substratul* 4*f, ce poate conține pînă la* 14 *electroni (este vorba de* 14 elemente foarte asemănătoare, numite *lantanide:* Ce, Pr, Ne, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). *Completîndu-se* în întregime *substratul* 4*f, se trece la ocuparea în continuare* cu electroni a *substratului* 5*d* (Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg). În ceea ce privește lantanidele, numai elementul al 7-lea din grupul lor de 14 (Gd) și elementul al 14-lea (Lu) au și cîte un electron pe substratul 5*d*, celelalte nu au electroni 5*d*. În ceea ce privește substratul 5*d*, în tendința de completare a acestuia, Pt și Au rămîn numai cu cîte un electron pe substratul 6*s* (au 9 și respectiv 10 electroni pe substratul 5*d*). *După*

completarea substratului 5d se trece la completarea substratului 6p (Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn).

În perioada neterminată, *a VII-a, se ocupă la început* cu electroni *substratul 7s* (Fr, Ra). *Apoi se ocupă cu un electron substratul 6d* (Ac), care și în acest caz are o energie mai ridicată decît substratul 5*f și abia după aceea se trece la ocuparea substratului* 5*f cu* 14 *electroni în total* (Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Md, No, Lw). Primul element Th are de fapt doi electroni pe substratul 6*d* și nici unul pe substratul 5*f*. *Alte amănunte se pot vedea în tabelul* 4.3. Configurațiile electronice ale diferitelor elemente date aici s-au stabilit pe bază de măsurători spectroscopice și ele confirmă în general concepția mecanicii cuantice.

Periodicitatea este o proprietate a configurației electronilor exteriori, respectiv de pe ultimele două substraturi. Elementele aflate unul sub altul au aceeași configurație a ultimelor două substraturi electronice. Legea periodicității devine următoarea: proprietățile elementelor se află într-o dependență periodică de „numărul atomic" (ceea ce înseamnă locul ocupat în sistemul periodic, respectiv sarcina nucleului și numărul electronilor).

Se înțelege astfel de ce apar perioade mari (completarea straturilor „interioare") și de ce lantanidele și actinidele sînt puse în sistemul periodic în aceeași căsuță cu La și Ac (se formează prin completarea stratului antepenultim, stratul penultim și ultim fiind groso modo identice, ceea ce face ca să aibă proprietăți chimice foarte asemănătoare).

Un rol important în ceea ce privește imprimarea caracterului și proprietăților elementelor, *îl are* mărimea atomilor diferitelor elemente, respectiv *raza atomică.* Tabelul 4.5.

Caracterul metalic și nemetalic, *din punct de vedere al concepției electronice* a atomilor, se manifestă prin aceea că *metalele sînt elemente care prin reacție cu alte elemente cedează în general electroni și trec în ioni pozitivi* (de exemplu: Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+} etc.) *iar nemetalele*

Tabelul 4.5

RAZELE ATOMICE (ÎN ANGSTROMI) ALE ELEMENTELOR

H																	He 1,25
Li 1,72	Be 1,10											B 0,85	C 0,77	N 0,74	O 0,74	F 0,72	Ne 1,42
Na 1,96	Mg 1,60											Al 1,25	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 1,07	Ar 1,65
K 2,31	Ca 1,95	Sc 1,65	Ti 1,44	V 1,32	Cr 1,25	Mn 1,28	Fe 1,16	Co 1,16	Ni 1,15	Cu 1,27	Zn 1,35	Ga 1,33	Ge 1,22	As 1,21	Se 1,17	Br 1,19	Kr 1,97
Rb 2,43	Sr 2,10	Y 1,78	Zr 1,61	Nb 1,43	Mo 1,36	Tc 1,36	Ru 1,24	Rh 1,25	Pd 1,28	Ag 1,44	Cd 1,51	In 1,62	Sn 1,41	Sb 1,41	Te 1,37	I 1,36	Xe 2,18
Cs 2,62	Ba 2,25	La 1,86	Hf 1,61	Ta 1,43	W 1,37	Re 1,38	Os 1,26	Ir 1,26	Pt 1,29	Au 1,44	Hg 1,54	Tl 1,71	Pb 1,54	Bi 1,52	Po 1,64	At	Rn
Fr	Ra 2,30	Ac 1,90															

La 1,86	Ce 1,82	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er 1,77	Tm	Yb	Lu
Ac 1,90	Th 1,82	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

adiționează electroni de la metale și trec în ioni negativi (ca de exemplu Cl^-, S^{2-} etc.) *. *Se spune despre metale că sînt „electropozitive"* iar *despre nemetale că sînt „electronegative"*.

4.1.5.2. ENERGIA SAU POTENȚIALUL DE IONIZARE

Pentru desprinderea electronilor din înveliș se consumă în toate cazurile energie. *Energia minimă, măsurată în electron-volți **, necesară desprinderii unui electron dintr-un atom pentru a forma un ion pozitiv monovalent se numește energie sau potențial de ionizare.*

Curba potențialului de ionizare prezintă maxime pronunțate pentru cele 6 gaze inerte și minime pronunțate pentru metalele alcaline (fig. 4.15).

Potențialul de ionizare depinde de următorii factori:

— *mărimea sarcinii pozitive a nucleului*

— *distanța medie de la electron la nucleu*

— *efectul de e c r a n a r e al celorlalți electroni prezenți în atom*

— *tipul electronului implicat.*

— Cu cît sarcina nucleului este mai mare cu atît este mai greu de a desprinde electronul din atom. Creșterea sarcinii nucleului determină o creștere a potențialului de ionizare.

— Cu cît distanța de la electron la nucleu este mai mare cu atît atracția exercitată este mai mică. Aceasta determină micșorarea potențialului de ionizare.

— Ecranarea electronilor exteriori de către ceilalți electroni prezenți în atom ușurează smulgerea acestora. Efectul de ecranare reduce deci valoarea energiei de ionizare. Mărimea efectului de ecranare depinde nu numai de numărul electronilor „interiori" ci este în mare măsură influențată, după cum s-a arătat, de

* A se vedea legătura ionică (capit. 5.1.) Cedarea sau adiția de electroni se face în tendința de a realiza o configurație electronică stabilă (octetul sau alte configurații stabile).

** Electronvoltul este energia cîștigată de un electron care străbate o diferență de potențial acceleratoare egală cu un volt.

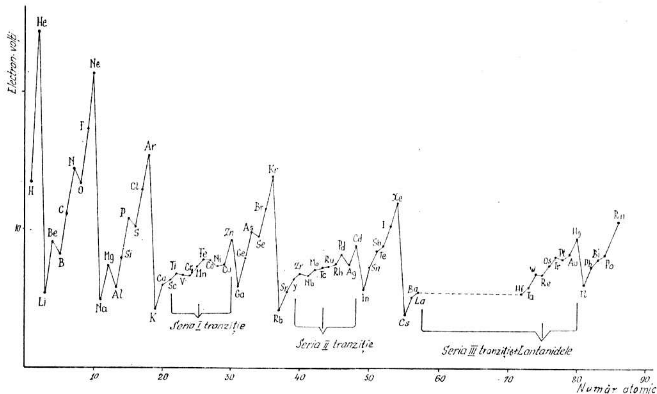


Fig. 4.15. Potențialul de ionizare al elementelor.

tipul de orbitali ocupați de acești electroni. Datorită formei orbitalilor, un electron *s* pătrunde mai adînc în miezul atomului, în timp ce electronii *p*, *d* și *f* sînt ținuți mai puțin strîns de către nucleu. Electronii *d* și *f* ecranează mai puțin eficient electronii externi decît electronii *s* și *p*.

— Potențialul de ionizare mai depinde de asemenea de tipul orbitalului în care se află electronul ce trebuie smuls și de situația sa în subnivel, care îi conferă o stabilitate mai mică sau mai mare.

Toți factorii amintiți acționează conexat.

În *grupele de elemente s și p potențialul de ionizare descrește odată cu creșterea numărului atomic.*

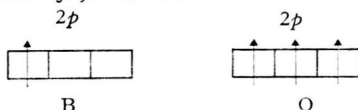
Cînd se studiază desprinderea treptată a electronilor, potențialul corespunzător desprinderii primului electron este denumit potențial de ionizare I, desprinderea celui de-al doilea, apoi al treilea etc., electron corespunzînd potențialelor de ionizare II, III etc. Iată potențialele de ionizare I și II în cazul metalelor alcaline:

	Potențialul de ionizare I	Potențialul de ionizare II
Li	5,4	75,6
Na	5,1	47,3
K	4,3	31,8
Rb	4,2	27,4
Cs	3,9	23,4

Odată cu creșterea numărului atomic crește sarcina nucleară. Acest efect este însă mai mult decît contrabalansant prin creșterea distanței electronului periferic față de nucleu și prin ecranarea mai eficace față de sarcina nucleară a acestui electron de către electronii interiori. În consecință, potențialul de ionizare I descrește de la litiu (5,4) *spre cesiu* (3,9). *Smulgerea unui al doilea electron* din nivelul penultim complet ocupat cu electroni *cere o energie mult mai mare* (potențialul de ionizare II). *Ea este însă apreciabil mai mică în cazul Cs* (23,4) *decît în cazul Li* (75,6). *Faptul este o consecință de asemenea a ecranării mai eficace a celui de-al*

doilea electron ce se smulge de către ceilalți electroni prezenți.

Dacă ne referim *la elementele din perioada a II-a* a sistemului periodic, *potențialul I de ionizare crește* în general *odată cu creșterea numărului atomic. Faptul este ilustrat clar în fig.* 4.12. *Creșterea sarcinii nucleare,* după cum se vede, *nu este compensată de mărirea efectului de ecranare și de creșterea distanței electronului periferic în raport cu nucleul. Potențialele mari de ionizare ale Be și Ne se explică prin smulgerea mai grea a unui electron din subnivelurile s și respectiv p, complet ocupate cu electroni. Aceeași este situația și în cazul N, care are subnivelul p pe jumătate ocupat cu electroni. Potențialul de ionizare mai mici în cazul B și al O se explică, pe deoparte prin ecranarea eficientă a subnivelului 2s complet ocupat sau respectiv pe jumătate ocupat cu electroni și pe de alta prin stabilitatea mai mică a subnivelului p cu un electron față de nici unul, sau cu patru electroni față de trei:*



Același lucru se petrece în perioadele următoare.

4.1.5.3. AFINITATEA PENTRU ELECTRON

Se numește afinitate pentru electron energia ce se degajă atunci cînd un atom leagă un electron, transformîndu-se în ion negativ.

Dăm în continuare cîteva exemple (v. și 5.1), valorile fiind exprimate în electronvolți:

În cazul adiției unui electron:

H^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^-	S^-
—0,7	—3,5	—3,9	—3,8	—3,4	—1,3	—1,7

În cazul adiției a doi electroni:

O^{2-}	S^{2-}
+7,2	+3,4

Adiția a mai mult decît un singur electron se petrece cu consum de energie.

Afinitatea pentru electron crește, progresiv *de la metalele alcaline,* la care este nulă, *spre halogeni,* la care atinge valoarea maximă, *scăzînd apoi brusc* cînd se trece *la gazele nobile.* Gazele nobile, astfel, alături de faptul că cedează cel mai greu electronii au și cea mai mică tendință de a accepta electroni. Aceasta explică inerția lor chimică.

4.1.5.4. CARACTERUL METALIC SAU NEMETALIC

În perioadele mici, a II-a și a III-a, atomii elementelor care au în stratul exterior pînă la doi electroni pot numai să cedeze electroni, ele niciodată nu pot primi electroni. *Aceste elemente sînt metalele. Atomii elementelor cu mai mult decît doi electroni periferici* pot și ceda, dar *mai ușor captează electronii,* și anume cu atît mai ușor cu cît stratul exterior conține mai mulți electroni. *Aceste elemente sînt nemetalele* (cu excepția aluminiului care are caracter de trecere). *Elementele cu opt electroni periferici* (pe stratul ultim) *sînt gazele inerte. Imediat înaintea lor se află elementele cu caracterul cel mai nemetalic, halogenii.*

În perioadele mari, primele două elemente sînt metale cu caracter pronunțat metalic (alcalinele și alcalino-pămîntoasele), *iar din ultimele șase, primele sînt de asemenea metale, dar încep a avea caracter nemetalic,* ce se accentuează pe măsura creșterii numărului de ordine, *elementele următoare fiind nemetale. Ultimele elemente* din fiecare perioadă mare ca în cazul perioadelor mici, *sînt gaze inerte. Imediat înaintea lor se află elementele cu caracterul cel mai nemetalic, halogenii.*

Seriile de cîte zece elemente rezultînd prin completarea stratului penultim (substratul $(n-1)d$) și avînd pe stratul ultim (substratul ns), principal, doi electroni, *sînt exclusiv metale.* Acestea *se numesc metale tranziționale* (sau de tranziție).

De asemenea și seriile de cîte 14 *elemente rezultînd prin completarea stratului antepenultim* (substratul

$(n-2)f$) *sînt de asemenea tot metale (numite de tranziție internă)*. Ele au în principiu doi electroni pe stratul ultim (substratul ns) și un electron pe substratul ultim al stratului penultim $(n-1)d$.

Grupele a sînt alcătuite din elementele care au substraturile $(n-1)d$ și $(n-2)f$ fie complet neocupate, fie complet ocupate cu electroni, stratul ultim (substraturile ns și np) fiind în curs de ocupare. Elementele din aceste grupe se numesc pe scurt elemente s (grupele Ia și IIa) și respectiv elemente p (grupele IIIa—VIIIa).

Grupele b sînt alcătuite din metale de tranziție și de tranziție internă, avînd pe ultimul strat în principiu doi electroni (pe substratul ns) și în curs de completare stratul penultim (substratul $(n-1)d$ sau antepenultim substratul $(n-1)f$). *Elementele ce alcătuiesc grupele secundare se numesc pe scurt elemente d, iar cele de tranziție internă se numesc pe scurt elemente f.*

Grupele Ia și IIa, cu excepția hidrogenului care se află în fruntea grupei Ia, *sînt alcătuite numai din metale:* grupa Ia=Li, Na, K, Rb, Cs; grupa IIa = Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

Grupele IIIa — VIIa sînt alcătuite atît din metale cît și din nemetale.

Regula, foarte importantă, *privind accentuarea caracterului electropozitiv (metalic) odată cu creșterea numărului atomic, se explică prin creșterea pronunțată a razei atomice, concomitent cu creșterea numărului atomic; electronii exteriori pot fi astfel cedați mai ușor, distanța la nucleu fiind mai mare, și în plus ei fiind și respinși de electronii de pe straturile interioare* *.

În grupa IIIa, primul element, B, este un nemetal, iar următoarele, Al, Ga, In, Tl, *sînt metale (aluminiul*

---

* Principial regula aceasta e valabilă și în grupele secundare, dar numai în măsura în care odată cu creșterea numărului de ordine crește și raza atomică în mod net. De obicei însă, în aceste grupe elementele respective au raza atomică mică și ea nu crește în mod evident pe măsura creșterii numărului atomic.

are caracter și metalic și nemetalic, *este amfoter* *). *În grupa IVa primele două elemente sînt nemetale* (C, Si), *iar următoarele* (Ge, Sn, Pb) *metale (toate amfotere). În grupa Va toate elementele afară de ultimul* (N, P, As, Sb) *sînt nemetale*. Din acestea, *As și Sb au caracter amfoter. Ultimul (Bi) e metal. În grupa VIa toate elementele sînt nemetale* (O, S, Se, Te, Po). *Ultimul* dintre ele, Po, este *amfoter*, se poate spune chiar că predomină caracterul metalic. *În grupa VIIa, toate elementele sînt nemetale* (F, Cl, Br, I, At). Ultimele 2 elemente amintesc metalele. Este cunoscut faptul că iodul este solid și are luciu metalic. *Grupa VIII-a este grupa gazelor inerte* (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

Grupele Ib—Xb sînt toate alcătuite din metale tranziționale. Lantanidele și actinidele au în tabelul periodic o poziție aparte.

Valența față de oxigen este electropozitivă, iar cea față de hidrogen este electronegativă (cu excepția compușilor cu hidrogenul ai elementelor din grupele Ia și IIa).

Valența elementelor se explică foarte bine pe baza configurației electronice, așa cum vom vedea la legătura chimică.

---

* Comportarea amfoteră se referă la caracterul acid sau bazic. Este o comportare mixtă, oxizii și *hidroxizii elementelor amfotere reacționează ca baze cu acizii și ca acizi cu bazele* (v. hidroxizii amfoteri în 9.2.5.)

5. STRUCTURA MOLECULELOR. LEGĂTURA CHIMICĂ

Atomii liberi nu sînt stabili ca atare, *ei nu pot exista decît unindu-se în molecule.* Interpretarea corectă a tuturor datelor existente înainte de formularea teoriei moleculare și toate datele achiziționate mai tîrziu atestă că forma de existență a substanțelor este molecula *.

Noțiunea de valență, exprimînd capacitatea de combinare între ele a elementelor, *a permis individualizarea moleculelor* diferitelor substanțe și definirea *și stabilirea formulelor lor.*

Natura forțelor de legătură a atomilor în interiorul moleculei *a putut fi lămurită numai după constituirea teoriei nucleo-electronice a structurii atomilor.*

Elementele luate în ordinea creșterii numărului atomic au o configurație electronică evolutivă.

Stabile sînt numai acele configurații electronice în care toate straturile sînt complet ocupate cu electroni.

Singurele elemente care au straturile electronice complet ocupate cu electroni sînt gazele rare. Ele sînt foarte stabile, nu se combină cu alte elemente **, nici cu ele înseși, *forma lor de existență este „atomică", respectiv „molecula" lor este monoatomică. Datorită*

* Pentru compușii numiți „ionici", noțiunea de „moleculă" este convențională (v. 5.1).

** Decît în condiții cu totul speciale, puse la punct recent (vezi 9.6.2.2). De fapt acești compuși s-au putut obține, pentru că începînd de la argon straturile electronice ultime mai au capacitatea de a primi electroni pe substraturile periferice, de energie în adevăr ridicată, dar disponibile totuși teoretic.

stabilității lor, au fost numite, după cum se știe, gaze *inerte*.

Toate celelalte elemente au exteriorul învelișului electronic incomplet.

Singura cale de a ajunge la un înveliș electronic cu configurație stabilă, este *intrarea în interrelație cu atomi de același fel sau de fel diferit*, convenabil aleși, *în scopul de a-și redistribui electronii spre a realiza fiecare* în parte *configurații stabile, sau de a utiliza în comun unii electroni. Odată ajunși la această configurație, atomii rămîn stabili numai în cadrul interrelației realizate, adică numai în cadrul moleculelor*. În ceea ce privește *redistribuirea electronilor*, acest proces *consumă energie, ea este însă compensată de energia eliberată prin realizarea interrelației respective, adică prin formarea moleculei. Tendința* atomilor *este de a realiza configurația electronică a gazului inert cel mai apropiat* de elementul respectiv în sistemul periodic.

Această configurație poate fi realizată pe două căi:

— *prin transfer* (cedare sau primire) *de electroni*, între doi sau mai mulți atomi. Se formează ioni pozitivi și negativi, care se atrag între ei electrostatic (compensîndu-se energia de ionizare). *Legătura formată se numește legătură ionică sau electrovalentă.*

— *prin punere în comun de electroni* cu formarea unor perechi comune de electroni. *Legătura* de acest tip *se numește legătură covalentă.*

Mai există *o variantă a legăturii covalente, numită dativă*, care *se realizează prin punerea în comun a electronilor numai din partea unuia din parteneri.*

Însfîrșit, *de* un *tip special* este *legătura metalică, care se realizează prin delocalizarea electronilor periferici*, ce ajung să se miște în spațiul din jurul tuturor atomilor unei porțiuni de metal.

5.1. LEGĂTURA IONICĂ

În ceea ce privește formarea de ioni, este evident că *diferitele elemente caută a realiza configurația stabilă corespunzînd transferului minim de electroni. Astfel*

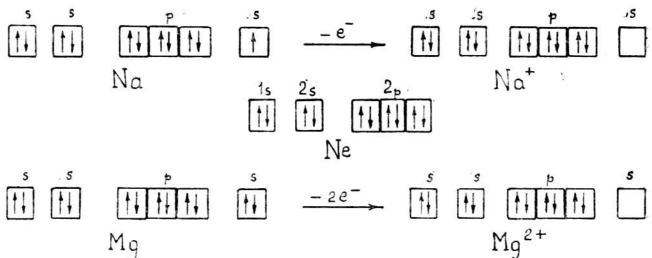


Fig. 5.1. Formarea ionilor Na^+ *și* Mg^{2+}.

atomii elementelor aflate în sistemul periodic imediat înaintea gazelor rare, se vor ioniza prin primire de electroni, rezultînd ioni negativi (anioni). Atomii elementelor aflate imediat după gazele rare se vor ioniza prin cedare de electroni, rezultînd ioni pozitivi (cationi).

De exemplu, elementele cu număr atomic 11 și 12, Na și Mg, au formulele electronice respectiv: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ și $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2$. Ele se află imediat după Ne, ce are numărul atomic 10. Prin cedarea de electroni se formează ionii Na^+ și Mg^{2+}, ambii cu formula electronică $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ a gazului Ne (fig. 5.1). Să luăm acum elementele O și F cu numerele atomice 8 și 9. Formulele lor electronice sînt $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ și respectiv $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$. Prin primire de electroni se formează ionii O^{2-} și F^- cu formula electronică $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$, identică cu a Ne (fig. 5.2).

Formarea de ioni pozitivi sau negativi nu se face independent ci simultan și conexat în procesul de formare

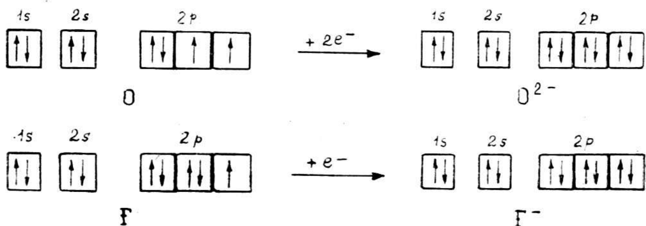
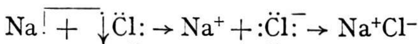


Fig. 5.2. Formarea ionilor O^{2-} *și* F^-.

a compuşilor chimici. De exemplu, în reacţia sodiului cu clorul are loc un transfer de electroni de la atomii de sodiu la cei de clor, apoi ionii formaţi se atrag electrostatic:



În reacţia dată, prin puncte s-au reprezentat electronii de pe ultimul strat.

Cedarea de electroni are loc *întotdeauna cu absorbţie (consum) de energie.*

Adiţia unui singur electron la nemetale *are loc cu cedare de energie, dar* ***adiţia a doi*** *sau* ***mai mulţi electroni*** (pentru formarea de exemplu a ionilor O^{2-}, S^{2-} etc.), ***după cum s-a mai menţionat, necesită energie. Reacţia dintre metale şi nemetale se petrece totuşi*** şi în acest caz ***deşi*** atît ionizarea metalului cît şi adiţia de electroni la nemetale ***necesită energie. Ea se compensează în contul energiei de reţea (legarea ionilor de semn contrar în reţeaua cristalină se face degajîndu-se o cantitate mai mare de energie decît cea consumată pentru cedarea şi adiţia de electroni).***

Legături de tip ionic se găsesc ***în săruri,*** în unii *oxizi bazici* şi în unii ***hidroxizi bazici*** (Na_2O, NaOH, CaO, $Ca(OH)_2$ etc). ***Aceste legături se formează între elemente aflate în grupele extreme ale sistemului periodic.*** Cu trecerea spre grupele centrale, caracterul ionic al legăturilor slăbeşte şi se accentuează caracterul covalent.

Numărul de electroni cedaţi sau primiţi (respectiv valoarea sarcinii rezultate) ***determină valoarea valenţei ionice sau, cum se mai numeşte, a electrovalenţei.*** De ex. Na^+ are valenţa ionică +1, iar O^{2-} are valenţa ionică 2—.

Noţiunea de ***„moleculă"*** *în cazul substanţelor ionice* ***este numai convenţională. Combinaţiile ionice în stare solidă de fapt se prezintă sub formă de reţele cristaline*** în ale căror „noduri" se găsesc ioni pozitivi şi negativi, între care se exercită forţe electrostatice (v. 7.4.1). În stare topită, sau în soluţie, ele se desfac în ioni independenţi. Numai în stare gazoasă se separă mo-

lecule alcătuite din ioni de semn contrar ce se atrag reciproc (spre ex. molecule gazoase de NaCl). Scriem NaCl, spre exemplu, înțelegînd că în acest compus fiecărui ion de Na^+ îi revine un ion de Cl^-, ceea ce determină compoziția în greutate a NaCl.

În general, atomii mici au electronii legați puternic de nucleu și ionizarea necesită un mare consum de energie. *Din aceștia se formează* cu ușurință *anioni,* avînd o mare afinitate pentru electroni.

Atomii cu volum mare rețin electronii slab și au o afinitate pentru electron redusă. *Acești atomi se pot ioniza ușor, formînd,* prin cedare de electroni, *cationi.*

În fig. 5.3 sînt redate sub forma unei diagrame razele atomice și ionice ale elementelor.

Anionii monoatomici au întotdeauna configurație electronică de gaz inert. Cationii pot dobîndi și alte configurații decît octetul de gaz inert. Principalele configurații ce le pot avea diverșii ioni sînt:

— fără electroni : H^+

— cu doi electroni pe ultimul strat $(1s)^2$: H^-, Li^+, Be^{2+}

— cu opt electroni pe ultimul strat (ns^2np^6) : O^{2-}, Cl^-, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Zr^{4+} etc.

— cu 8 + 10 electroni pe ultimul strat $[(n-1)s^2 (n-1)p^6(n-1)d^{10}]$: Cu^+, Zn^{2+}, Ga^{3+} etc.

— cu 8 + 10 + 2 electroni pe ultimele două straturi $((n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2)$: Ga^+, Ge^{2+}, As^{3+}, Tl^+, Pb^{2+} etc.

— cu completa ocupare a substraturilor, unul din ele fiind ocupat numai 1/2. De ex. $3d^5$: Mn^{2+}, Fe^{3+}, $4f^7$: Eu^{2+}, Gd^{3+}, Tb^{4+}; $5f^7$: Am^{2+}, Cm^{3+}.

— se pot forma de asemenea și ioni cu configurații electronice neregulate. De ex. $3d^3$: Cr^{3+}, Mn^{4+}; $5d^6$: Os^{2+}, Ir^{3+}, Pt^{4+}.

Un atom trece cu atît mai ușor în stare ionică, cu cît sarcina apărută este mai mică și configurația electronică pe care o realizează este mai stabilă.

Substanțele ionice au următoarele caractere generale:

— aspect salin

— puncte de topire și fierbere relativ înalte

— solubilitate în solvenți polari (apă, acetonă etc.).

— conductibilitate electrică a acestor soluții.

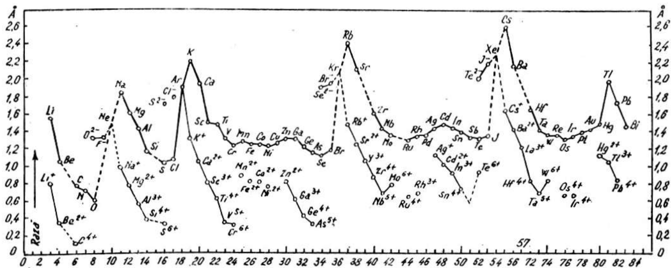


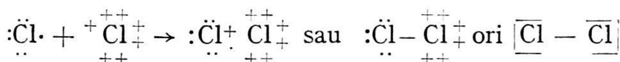
Fig. 5.3. Razele atomice și ionice ale elementelor

5.2. LEGĂTURĂ COVALENTĂ

Acest tip de legătură se realizează prin punerea în comun a electronilor de către doi atomi diferiți, cu formarea de perechi comune de electroni. *Electronii puși în comun intră în configurația* electronică a *ambilor atomi, care fiecare realizează un octet* de electroni pe ultimul strat (sau un dublet — hidrogenul).

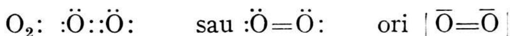
Legătura covalentă se produce între atomi de același fel sau între atomi cu proprietăți chimice apropiate (nemetale între ele).

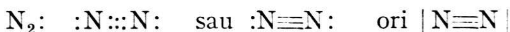
Reprezentarea schematică a legăturii covalente:



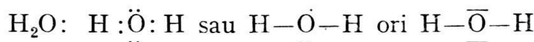
Electronii de pe stratul de valență (stratul ultim este stratul electronilor de valență căci în acest strat se produce cedarea sau acceptarea de electroni, ori punerea în comun a acestora) *se notează prin puncte*. Pentru a se vedea mai bine cum se formează legătura, respectiv cum se pun electronii în comun, la unul din atomii de clor electronii au fost marcați prin cruciulițe (deși sînt identici cu ceilalți electroni). *Perechile de electroni „participanți" la legătură se notează cu două puncte pe aceeași verticală între cei doi atomi pe care îi leagă. Se mai pot nota de asemenea cu liniuțe de valență. Notarea prin liniuțe se utilizează curent și pentru electronii „neparticipanți" la legături* (o pereche de electroni = o liniuță).

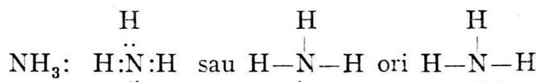
Dăm mai jos formulele unor molecule covalente:











După cum se vede, *în unele molecule atomii se leagă între ei prin două sau trei perechi de electroni* (O_2, N_2). *Legătura se numește dublă sau triplă.* Și în acest mod se realizează un octet de către ambii atomi implicați în legătura multiplă.

Valoarea numerică a valenței (respectiv a covalenței) dintre doi atomi este dată de numărul de electroni ce participă la formarea perechilor de electroni de legătură. Din formulele de mai sus reiese că hidrogenul și clorul sînt monocovalenți, oxigenul bicovalent, azotul tricovalent.

Se poate calcula ușor covalența. Ea este egală cu: 8 *minus numărul grupei. Ex. valența azotului:* 8 — 5 = 3.

Legătura covalentă este o legătură *rigidă*, atomii legați covalent ocupă unii față de alții poziții fixe.

Substanțele avînd molecule mici, cu legături covalente, se caracterizează prin:

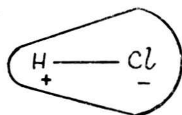
— stare gazoasă sau volatilitate mare
— solubilitate în solvenți nepolari
— soluțiile lor nu conduc curentul electric.

5.2.1. LEGĂTURA COVALENTĂ POLARĂ

În moleculele covalente cu atomi diferiți, perechea de electroni de legătură este deplasată spre atomul mai electronegativ. Astfel *centrul de greutate al sarcinilor negative nu mai coincide cu* centrul de greutate *al sarcinilor pozitive. Apare deci un pol — și un pol +, molecula devine polară.* * În cazul moleculelor alcătuite din atomi de același fel (O_2, H_2, Cl_2) perechile

* Produsul dintre una din sarcinile „dipolului electric" (care sînt egale între ele) și distanța dintre ele se numește „moment electric". Momentul este o mărime vectorială caracterizată printr-o direcție, un sens și o valoare numerică. Sensul dipolului electric este îndreptat de la polul ⊕ spre polul ⊖. Unitatea de măsură este debeyeul ce se notează cu simbolul D (1D = 10^{-18} u.e.s × cm).

Fig. 5.4. Legătura covalentă polară.



de electroni de legătură aparţin în mod egal ambilor atomi, centrul de greutate al sarcinilor negative coincide cu cel al sarcinilor pozitive.

Un exemplu de moleculă puternic polară este molecula de HCl, în care perechea de electroni de legătură este mult deplasată spre atomul de clor (fig. 5.4).

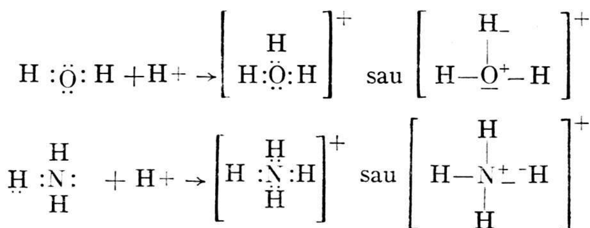
Numărul substanţelor cu legătură covalentă polară este foarte mare. Putem aminti astfel: HCl în stare gazoasă (menţionat), H_2O, NH_3, $AsCl_3$ etc.

5.2.2. LEGĂTURA DATIVĂ SAU COORDINATIVĂ

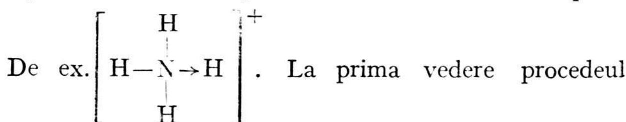
În acest caz perechea de electroni de legătură provine de la unul singur din atomi. Atomul care cedează perechea de electroni se numeşte ***donor****, iar cel care o primeşte se numeşte* ***acceptor****.*

Atomul donor trebuie să aibă o pereche de electroni neparticipanţi (la legături) *disponibilă, iar cel acceptor trebuie să aibă un deficit de electroni faţă de octet. Donorul îşi asumă astfel o sarcină formală electrică pozitivă,* foarte apropiată de valoarea sarcinii elementare întregi, *iar acceptorul îşi asumă o sarcină formală negativă,* de valoare egală, contrară. Legătura dativă poate fi interpretată ca o legătură dublă (o covalenţă şi o electrovalenţă, datorită sarcinilor formale egale şi de semn contrar). Legătura dativă se mai cunoaşte şi sub numele de legătură coordinativă semiionică sau semipolară.

Ca exemplu dăm formarea ionilor de hidroniu H_3O^+ și a ionului amoniu NH_4^+:

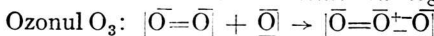


Ionul de H^+, protonul, *nu are nici un electron, dar poate lega doi. Astfel, acceptă o pereche de electroni neparticipanți, de la o moleculă de apă, sau de la amoniac, și trece în ionul hidroniu H_3O^+, sau respectiv amoniu NH_4^+. Legătura dativă se reprezintă printr-o pereche de sarcini formale: + (la donor) și — (la acceptor).* În multe cărți se folosește adesea pentru legătura dativă o săgeată de la donor către acceptor.

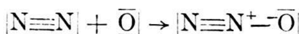


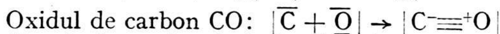
pare intuitiv, arătînd că dubletul de electroni de legătură este dat de azot, respectiv arătînd originea dubletului. După unii autori însă procedeul trebuie considerat greșit deoarece în ionul odată format toate cele patru legături sînt perfect identice (sînt formate din cîte o pereche de electroni), molecula neconținînd nici o legătură de tip aparte.

Iată cîteva molecule covalente cu legături dative:



Protoxidul de azot N_2O:





Numărul maxim de legături dative pe care îl poate avea un atom oarecare se obține scăzînd cifra 4 din

numărul de electroni de pe ultimul strat al atomului (numărul grupei). De exemplu, clorul are şapte electroni pe ultimul strat. Numărul maxim de covalenţe dative va fi: $7 - 4 = 3$ (cazul acidului percloric $HClO_4$)*. Sulful are şase electroni pe ultimul strat. Numărul maxim de covalenţe este $6 - 4 = 2$ (cazul acidului sulfuric H_2SO_4) *.

O clasă foarte importantă de substanţe numite „combinaţii complexe" se formează prin legături dative (v. capitolul 6).

5.2.3. MODUL DE STABILIRE A FORMULEI STRUCTURALE A UNEI SUBSTANŢE CĂUTÎND A REALIZA OCTETUL

Stabilirea formulei structurale a unei substanţe se poate face uşor după următoarea schemă:

1. *Se precizează care legături* din cadrul moleculei sînt ionice şi care *sînt covalente.*

2. *Se scriu formulele de schelet ale* compusului dat în toate formele posibile.

3. *Se apreciază*, pe baza unor criterii fizice şi chimice ajutătoare, *care* formule *sînt valabile.*

4. *Se însumează electronii* de valenţă ai *tuturor atomilor şi se plasează* în cadrul scheletului *în aşa fel încît să se respecte regula octetului pentru toţi atomii.*

5. Sarcina formală a fiecărui atom (respectiv sensul covalenţelor dative) se obţine scăzînd din numărul de electroni de valenţă ai elementului respectiv (care este egal cu numărul grupei din sistemul periodic), electronii neparticipanţi şi jumătate din numărul electronilor neparticipanţi.

---

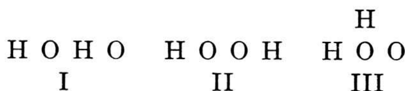
* Formulele de structură ale acidului percloric şi acidului sulfuric sînt:



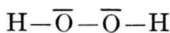
Exemple:

I. *Să se stabilească formula de structură a apei oxigenate H_2O_2.*

1. Toate legăturile sînt covalente.
2. Formulele de schelet posibile sînt:



3. Formula I nu este verosimilă, deoarece hidrogenul este monovalent. Măsurători fizice arată că molecula este simetrică, deci formula II este cea valabilă (și nu III).
4. Numărul total al electronilor de valență este 14 ($1 + 6 + 6 + 1 = 14$), respectiv șapte perechi. Plasarea electronilor respectînd regula octetului:

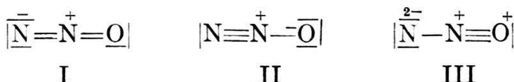


II. *Să se stabilească formula de structură a protoxidului de azot N_2O.*

1. Toate legăturile sînt covalente.
2. Formulele de schelet posibile:



3. Măsurători fizice arată că molecula are scheletul I, deoarece este liniară și dipolară.
4. Numărul total al electronilor de valență este 16 ($5 + 5 + 6 = 16$) adică opt perechi. Plasarea electronilor în așa fel ca toți atomii să aibă patru perechi de electroni pornește de la faptul că pentru atomul de azot din mijloc singurele posibilități sînt fie cu trei perechi de electroni de o parte și o pereche de alta, fie cu două perechi, de o parte și două de alta.



5. Sarcinile formale s-au trecut deasupra diferiților atomi. Formula III nu este posibilă deoarece doi atomi alăturați nu pot avea același fel de sarcină formală.

III. *Să se scrie formula de structură a sulfatului de sodiu* Na_2SO_4.

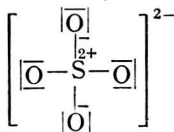
1. Legătura cu cei 2 atomi de sodiu este ionică, deci la atomii de oxigen la care sînt legați aceștia se mai adaugă cîte un electron.

2. Formulele de schelet:



3. Formula I este cea valabilă, formula II nu este posibilă deoarece sulfatul de sodiu nu este un peroxid.

4—5. Numărul total de electroni: $6 + 4 \cdot 6 + 2 = 32$. Plasarea electronilor și sarcinile formale:



IV. *Să se scrie formula de structură a acidului azotic* HNO_3

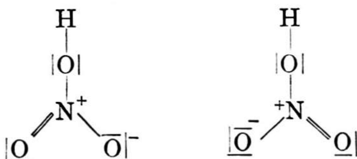
1. Toate legăturile sînt covalente.

2—3. Singura formulă de schelet posibilă este:



4. Numărul total de electroni este $5 + 3 \cdot 6 + 1 = 24$.

5. Plasarea electronilor și sarcinile formale:



5.3. CÎTEVA CONSIDERAŢII ENERGETICE

5.3.1. ENERGIA DE LEGĂTURĂ

Drept măsură a „tăriei sau energiei de legătură" poate fi luată căldura de disociere a moleculelor în atomi. În tabelul 5.1. sînt date, în acest sens, energiile de legătură, în kcal/mol *, pentru elementele mai importante.

Spre a descompune o moleculă în atomi este necesar a se consuma energia solicitată de desfacerea legăturilor. Apoi, atomii astfel produşi se unesc cu alţi atomi, pentru a forma molecule noi, degajîndu-se energia corespunzătoare acestor legături noi.

În general, o reacţie are loc în mod spontan, dacă energia degajată la formarea noilor legături este mai mare decît cea consumată pentru desfacerea legăturilor vechi.

Considerarea valorilor energetice din tabelul dat oferă aprecieri utile în privinţa stabilităţii şi reactivităţii substanţelor.

Fluorul, de pildă, se combină direct cu hidrogenul, chiar la temperatură foarte joasă, *cu explozie violentă.* Un suflător de fluor şi hidrogen poate atinge temperaturi de 4000°C.

Pentru disocierea în atomi a unei molecule de H_2 sînt necesare 103 *kcal.* Pe de altă parte, *pentru disocierea unei molecule de F_2 sînt necesare* 36 *kcal. Energia ce se degajă la formarea unei legături H—F este de* — 134 *kcal/mol.* La formarea a două molecule de HF din o moleculă de H_2 şi o moleculă de F_2, *bilanţul global energetic este: energia ce se degajă — energia ce se consumă* = (2 · 134) — (103 + 36) = 129 *kcal, care se degajă. Acest bilanţ explică marea reactivitate a fluorului cu hidrogenul.*

---

* Caloria este cantitatea de căldură necesară ridicării cu un grad Celsius a temperaturii unui gram de apă distilată. Kcaloria (kcal) = 1 000 calorii.

Tabelul 5.1

ENERGII DE LEGĂTURĂ PENTRU LEGĂTURI MAI IMPORTANTE (ÎN KCAL/MOL)

H—H	103								
B		C		N		O		F	
B—B	69	C—C	83	N≡N	225	OO ≕	118	F—F	36
B—H	93	C—H	101	N—N	102	O—H	118	F—H	134
B—F	154	C—F	121	N—F	65	O—F	45		
B—Cl	109	C—Cl	68	N—Cl	46	O—Cl	60	F—Cl	61
B—O	(110)	C=0	127	N—O	72	O—O	48	F—O	45
				N—N	60				
		Si		P		S		Cl	
		Si—Si	85	P—P	48	S—S	83	Cl—Cl	57
		Si—H	76	P—H	77	S—H	90	Cl—H	102
		Si—F	135	P—F	117	S—F	68	Cl—H	60
		Si—Cl	91	P—Cl	78	S—Cl	61		
		Si=O	185	P—O	156	S—O	104	Cl—O	60
				As		Se		Br	
				As—As	35	Se—Se	41	Br—Br	45
				As—H	59	Se—H	66	Br—H	87
				As—F	111	Se—F	68	Br—F	55
				As—Cl	70	Se—Cl	58	Br—Cl	52
				As—O	90	Se—O	80	Br—O	70
						Te		I	
						Te—Te	53	I—I	36
						Te—H	57	I—H	71
						Te—F	80	I—F	63
						Te—Cl		I—Cl	50
						Te—O	(60)	I—O	50

Metale alcaline Metale alcalino-pămîntoase		Metale tranziționale	
M—M	10—50	M—M	90—200
M—H	40	M—H	60
M—F	120	M—F	100
M—Cl	98—102	M—Cl	90
M—O	110	M—O	100

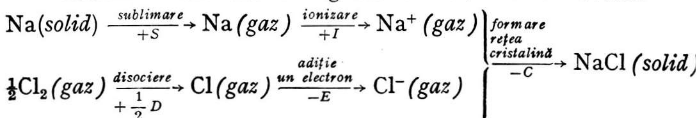
Metale *p* și metale tranziționale din grupele I*b* și II*b*	
M—M	40
M—H	60
M—F	110
M—Cl	70—80
M—O	110
M—S	80
M—N	70
M—C	50

Căldura de disociere a moleculei de O_2 este de **118** kcal/mol, adică mult mai mare ca cea a moleculei de F_2. Totuși oxigenul este un element foarte reactiv, deoarece legăturile formate prin reacție de acesta sînt mai puternice decît legăturile din molecula de O_2, la formarea lor degajîndu-se o mare cantitate de căldură. Așa se explică arderile, reducerea oxizilor de metale cu carbon, cu hidrogen, cu aluminiu etc.

5.3.2. ENERGETICA FORMĂRII SUBSTANȚELOR IONICE

După cum s-a menționat în **5.1**, *formarea substanțelor ionice (rețelelor cristaline ionice) este însoțită de eliberarea unei mari cantități de energie.*

Procesul poate fi descris pe baza așa-numitului ciclu Born-Haber. Să aplicăm acest ciclu în cazul formării unei molecule-gram de clorură de sodiu:



Căldura eliberată, respectiv căldura de formare $-Q$ a unei molecule de clorură de sodiu, este*

$$-Q = S + I + \tfrac{1}{2}D - E - C$$

Se cere să se calculeze energia de rețea $-C$, cunoscînd toate celelalte date. Căldura de formare, găsită experimental, ce se degajă la reacția dintre o moleculă gram de sodiu (respectiv un atom -gram) și 1/2 moleculă -gram de clor este de — 98 kcal. Avem pentru celelalte date: $S = 23$ kcal/mol; $I = 118$ kcal/mol; $\tfrac{1}{2}D = 29$ kcal/mol; $-E = -83$ kcal/mol;

De aici:

$$23 + 118 + 29 - 83 - C = -98$$

De unde rezultă că energia de rețea ce se degajă (—C) este de — 185 kcal/mol.

---

* *Căldura degajată (eliberată) în diferite procese se notează cu semnul minus iar cea absorbită (consumată) cu semnul plus.*

5.4. ELECTRONEGATIVITATEA ȘI POLARIZABILITATEA

5.4.1. ELECTRONEGATIVITATEA

Caracterul calitativ „electropozitiv" sau „electronegativ" poate fi exprimat prin noțiunea modernă de electronegativitate, ce folosește o scară unică. *Prin „electronegativitate" (Pauling)*, se înțelege puterea unui atom dintr-o moleculă de a atrage către sine perechea de electroni a covalenței în care este angajat. Pe baza distanțelor interatomice și a energiilor de legătură, luînd pentru hidrogen* (H) *valoarea (arbitrară)* 2,1, *s-au calculat electronegativitățile tuturor elementelor.* Ele diferă pentru același element după molecula în care este angajat, stare de oxidare și alți factori. În tabelul 5.2 se dau electronegativitățile elementelor pentru starea de oxidare zero. Cel mai electronegativ element este fluorul (F) care are electronegativitatea 4 și cel mai puțin electronegativ este cesiul (Cs) care are electronegativitatea 0,86.

Diferența dintre electronegativitățile a doi atomi angajați într-o legătură reprezintă o „măsură a deformării covalenței". Pe baza acestei diferențe se poate avea „procentul de caracter ionic al covalenței" respective. Iată valorile acestor procente:

Diferența de electronegativitate	0,1	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,2
Procentul de legătură ionică	0,5	6	22	43	63	79	89	92

Valorile coeficienților de electronegativitate se mai pot obține și pe alte căi. Electronegativitățile coordonate cu alți parametri, se dovedesc utili în aprecierea reactivității substanțelor.

* L. Pauling (n. 1901) chimist american, unul din elaboratorii „Metodei legăturii de valență" (v. 5.3).

Tabelul nr. 5.2

ELECTRONEGATIVITATEA ELEMENTELOR ÎN STAREA DE OXIDARE ZERO

H 2,1																		He
	Li 0,97	Be 1,47											B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10	Ne
	Na 1,01	Mg 1,23											Al 1,47	Si 1,74	P 2,06	S 2,44	Cl 2,83	Ar
	K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74	Kr
	Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Te 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35	Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21	Xe
	Cs 0,86	Ba 0,97	La 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,96	Rn
	Fr 0,86	Ra 0,97	Ac 1,00															

La 1,08	Ce 1,06	P 1,07	Nd 1,07	Pm 1,07	Sm 1,07	Eu 1,01	Gd 1,11	Tb 1,10	Dy 1,10	Ho 1,10	Er 1,11	Tm 1,11	Yb 1,06	Lu 1,14
Al 1,00	Th 1,11	Pa 1,14	U 1,22	Np 1,22	Pu 1,22	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

5.4.2. POLARIZABILITATEA ȘI CAPACITATEA POLARIZANTĂ A IONILOR

Cînd doi ioni de semn contrar se apropie și ajung să se atragă, apare un efect de deformare, respectiv de polarizare. Cationul încărcat pozitiv atrage spre sine, electrostatic, învelișul electronic al anionului. Drept rezultat densitatea electronică ajunge să crească între cei doi ioni și legătura dobîndește un caracter parțial covalent: cu atît mai covalent cu cît efectul menționat este mai pronunțat.

Cationii, comparativ cu anionii, au în general *un volum mai mic. Faptul rezultă din procesul de formare al lor: pierdere sau respectiv cîștig de electroni. Cationii vor fi deci în general polarizanți, iar anionii polarizabili. Un cation va fi cu atît mai polarizant cu cît diametrul său este mai mic și sarcina mai mare. Un anion va fi cu atît mai polarizabil cu cît are diametrul și sarcina mai mare.*

În seria cationilor alcalini, de pildă, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, capacitatea polarizantă descrește odată cu creșterea numărului atomic. În seria anionilor halogenilor, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, polarizabilitatea crește odată cu creșterea numărului atomic.

Ne oprim asupra a două proprietăți ale substanțelor ionice *legate de procesul de polarizare reciprocă a ionilor și anume solubilitatea și culoarea. Procesul de dizolvare a electroliților se produce ca o consecință a solvatării ionilor* — înconjurare cu molecule de apă —, *fapt ce micșorează atracția dintre ionii de semn contrar și rețeaua cristalină se năruie. Dacă polarizarea este puternică, atracția dintre ioni este foarte mare și solvatarea nu poate avea loc. Substanța este greu solubilă.* Exemple: $CaCO_3$, $BaSO_4$ etc. *Dacă polarizarea este și mai puternică,* alături de insolubilitate *apare și o deplasare a absorbției luminii, culoarea devenind cu atît mai intensă cu cît anionul este mai deformabil.* Iată seria halogenurilor de argint: AgF (incolor), AgCl (albă), AgBr (gălbuie), AgI (galbenă). Hidroxizii metalelor grele sînt mai slab colorați decît oxizii și aceștia mai slab colorați decît sulfurile. Culoarea se închide deodată cu creșterea polarizabilității anionului.

5.5. LEGĂTURA COVALENTĂ DIN PUNCTUL DE VEDERE AL MECANICII CUANTICE

După elaborarea teoriei electronice în forma ei primară, a stabilizării prin realizarea octetului, s-a putut releva că *atomii elementelor din perioadele de la a III-a în sus pot forma combinații și cu 10, 12, 14 și chiar 16 electroni exteriori, participînd la covalențe* (exemple: PCl_5, SF_6, IF_7 etc.)

Situația se poate explica numai *făcînd apel la mecanica cuantică, care prevede posibilitatea de a se forma legături utilizîndu-se și orbitalii substratului d al stratului ultim,* de energie apropiată cu aceea a primelor două substraturi (*s* și *p*). De ex., în cazul perioadei a III-a, stratul III este alcătuit din nouă orbitali de energie relativ apropiată: un orbital *s* + trei orbitali *p* + cinci orbitali *d*, care stau la dispoziție. Stratul III poate avea deci în total 18 electroni.

Conform mecanicii cuantice, legăturile covalente iau naștere prin întrepătrunderea parțială, în spațiul dintre atomi, a *orbitalilor* cei mai bogați în energie, *conținînd electroni necuplați* (de spin contrar), realizîndu-se cuplarea acestora. Orbitalii atomici ce se întrepătrund rămîn nedeformați. *În afară de această concepție, numită teoria sau „metoda legăturii de valență", s-a mai elaborat și o alta, numită a „orbitalilor moleculari". Conform acesteia* din urmă, se consideră că *electronul în cîmpul a două nuclee își modifică funcția de undă, orbitalii atomici ce se întrepătrund se deformează și se contopesc cu formarea unor orbitali noi, moleculari.*

Numai mecanica cuantică dă posibilitatea de a calcula unele date cantitative ca: distanțe interatomice, energia de legătură etc. În cazul ambelor metode funcțiile de undă ale orbitalilor atomici se însumează, combinîndu-se liniar, rezultînd funcția de undă a orbitalilor atomici suprapuși, sau funcția de undă a orbitalului molecular. În cazul metodei orbitalilor mole-

culari se face și diferența celor doi *orbitali atomici* *. *Prin însumare rezultă orbitalul molecular de legătură* (liant), iar *prin scădere orbitalul molecular de antilegătură* (antiliant). *Adesea se formează orbitali moleculari prin însumarea orbitalilor mai multor, sau chiar a tuturor atomilor din moleculă.* Nu este obligatorie, în cazul orbitalilor moleculari, cuplarea de spin. *Pe un orbital molecular se poate afla și numai un singur electron. Existența unui singur electron pe un orbital molecular de legătură înseamnă 1/2 legătură.*

Concepția legăturii de valență este mai clară și mai intuitivă, însă în cazul moleculelor mai complicate nu e unitară, ci *prevede mai multe structuri limită posibile* (tocmai datorită faptului că valențele — legăturile — sînt localizate) ceea ce constituie un dezavantaj. A se vedea de ex. structurile limită ale N_2O și HNO_3 date la paragraful privind compușii oxigenați ai azotului (v. și 5.2.3). De asemenea nu permite explicarea satisfăcătoare a paramagnetismului O_2 deși are un număr par de electroni, apoi posibilitatea existenței unor ioni ca H_2^+, H_2^-, He_2^+ etc. și în sfîrșit nu permite explicarea edificatoare și completă a comportării combinațiilor complexe.

Concepția orbitalilor moleculari este mai generală. În prezent, concepția în vigoare reprezintă de fapt o considerare împreună a ambelor metode menționate, accentul fiind pus pe metoda orbitalilor moleculari. *Orbitalii* periferici participă toți la formarea orbitalilor moleculari. Cei *interiori* rămîn atomici și *se numesc orbitali de nelegătură* (nelianți).

Forma orbitalilor moleculari depinde de forma orbitalilor atomici, posibilitățile oferite de însumarea și scăderea funcțiilor orbitale atomice, extensia oferită de scheletul moleculei și de orbitalii atomici liberi de egală energie.

---

* Iată principiul combinării liniare: suma $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ și diferența $\psi = c_1\psi_1 - c_2\psi_2$. ψ reprezintă ansamblul orbitalilor atomici întrepătrunși sau orbitalul molecular, ψ_1 și ψ_2 — orbitalii atomici, iar c_1 și c_2 — doi factori corespunzînd energiei minime.

Orbitalul molecular de legătură are energie mai joasă decît orbitalii atomici din care rezultă, iar *cel de antilegătură are, cu aceeași cîtime, o energie mai mare decît acesta* (fig. 5.5.):

Ocuparea cu un electron a unui orbital de antilegătură corespunde unei stări de stabilitate redusă a moleculei. *Dacă un orbital de legătură și orbitalul corespunzător de antilegătură sînt ocupați cu același număr de electroni, ei își anulează reciproc efectul sub raport energetic, încît se pot considera orbitali atomici de nelegătură.*

Prin contopirea unui orbital atomic s cu un alt orbital atomic s, sau cu un lob al unui orbital p sau d, ori prin contopirea a cîte unui lob a doi orbitali polilobari oarecare, rezultă un orbital molecular de **legătură numit σ** *fără plan nodal la nivelul legăturii* (fig. 5.6.). Un astfel de orbital are o simetrie cilindrică în jurul axei ce unește nucleele ambilor atomi legați.

Bineînțeles orbitalii ce se contopesc trebuie să aibă același semn.

Orbitalii moleculari de legătură rezultați prin contopirea orbitalilor atomici *s* se notează σs sau $\sigma(ss)$ iar cei rezultați prin contopirea a cîte unui lob de orbital *p* se notează σp sau $\sigma(pp)$. Cei de antilegătură se notează analog, însă cu steluță σ^*s și σ^*p, sau $\sigma^*(ss)$ și $\sigma^*(pp)$.

S-au arătat legăturile de tipul $\sigma(ss)$ și $\sigma(pp)$. Alte legături ce se pot menționa sînt $\sigma(sp)$ (fig. 5.7.), sau $\sigma(sd)$ etc.*.

Prin contopirea a doi lobi cu alți doi lobi (ai unor orbitali *p, d* sau *f*) *rezultă legături ce comportă un plan nodal.* **Legătura se numește π** (fig. 5.8.).

Prin contopirea celor patru lobi ai orbitalilor d, cu alți patru lobi, se formează legături δ (orbitali moleculari δ). La nivelul acestei legături apar două planuri nodale.

---

* Se înțelege că un orbital *s* nu se poate însuma de-a lungul axei *x* cu un orbital p_z sau p_y, deoarece ambii orbitali trebuie să aibă aceeași simetrie față de axa internucleară (respectiv același semn). Întrepătrunderile unui orbital *s* cu cei doi lobi ai unui orbital p_z de ex. sînt egale și de semn contrar (cei doi lobi au semne diferite de o parte și de alta a axei).

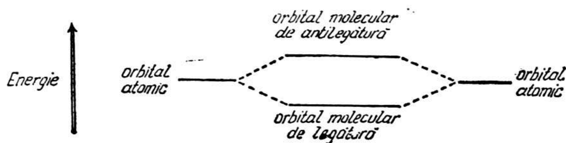


Fig. 5.5. Energia orbitalilor moleculari de legătură și antilegătură.

CONCEPȚIA LEGĂTURII DE VALENȚĂ
(Metoda L.V.)

CONCEPȚIA ORBITALILOR MOLECULARI
(Metoda O.M.)

$2s(a)$ $2s(b)$

Orbitali atomici intrepătrunși

$\sigma 2s\,[2s(a) - 2s(b)]$

Orbital molecular de antilegătură (diferența) $\sigma^* s$

$\sigma 2s\,[2s(a) + 2s(b)]$

Orbital molecular de legătură (suma) σs

$2p_x(a)$ $2p_x(b)$

Orbitali atomici intrepătrunși

$\sigma^* 2p_x\,[2p_x(a) - 2p_x(b)]$

Orbital molecular de antilegătură (diferența) $\sigma^* p$

$\sigma 2p_x\,[2p_x(a) + 2p_x(b)]$

Orbital molecular de legătură (suma) σp

Fig. 5.6. Legătura σ.

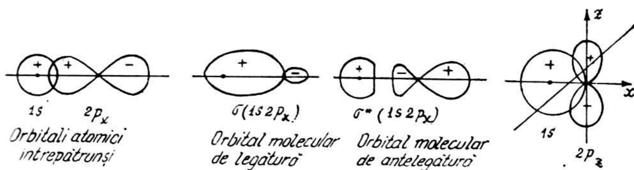
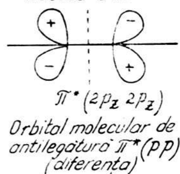
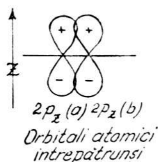


Fig. 5.7. Legătura σ |sp|.

Metoda L.V.

Metoda O.M.





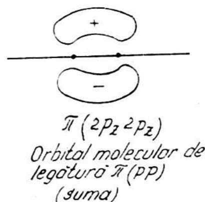


Fig. 5.8. Legătura π.

*Reiese că orbitalii s pot forma numai legături σ, **orbitalii p pot forma legături σ sau π**, iar orbitalii d pot forma legături σ, π sau δ *.*

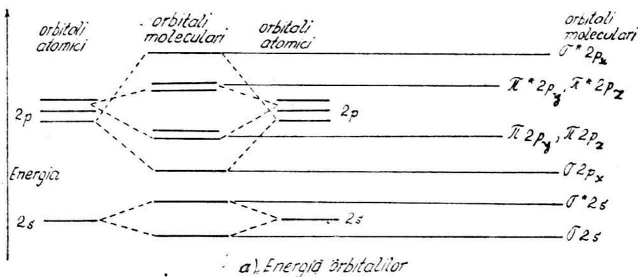
În concepția metodei L. V. legăturile σ, π etc. se formează prin simpla întrepătrundere a orbitalilor atomici (v. fig. 5.6 și 5.7).

5.5.1 MOLECULE BIATOMICE

Succesiunea valorilor energetice ale orbitalilor moleculari în cazul moleculelor biatomice cu atomi de același fel considerînd că axa *x* este axa legăturii ***este dată în fig. 5.9.***

*Energia cea mai joasă o au **orbitalii moleculari rezultînd din orbitali atomici** 1s și 2s. **Orbitalii atomici p au toți aceeași energie.** Prin formarea **a trei l e g ă t u r i d i f e r i t e**, adică una de tipul σ și **două de tipul π**,*

* În cazul orbitalilor *f* se mai adaugă și legături φ după numărul lobilor implicați pe una și aceeași direcție.



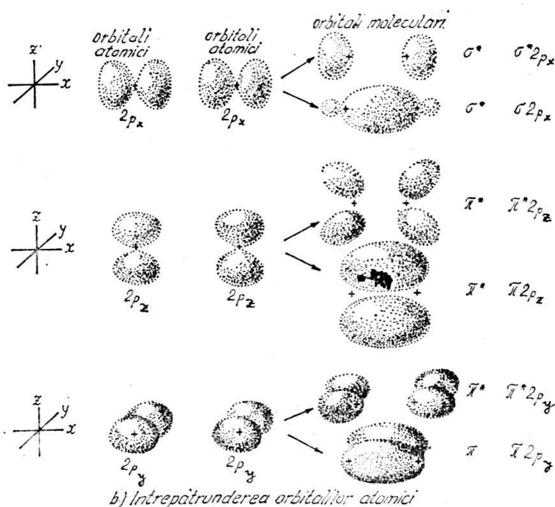


Fig. 5.9. **Formarea orbitalilor** moleculari în moleculele **biatomice.**

orbitalii moleculari formați ajung să se diferențieze energetic. Se formează un orbital molecular de legătură σ prin întrepătrunderea orbitalilor $2p_x$ cu cîte un singur lob, de energie mai joasă și doi orbitali moleculari π prin întrepătrunderea orbitalilor atomici $2p_y$ și $2p_z$ cu cîte doi lobi, de energie mai ridicată. Ca să aibă loc, întrepătrunderea bilobară cere o apropiere mai mare decît cea monolobară. În consecință, ea va fi mai slabă decît

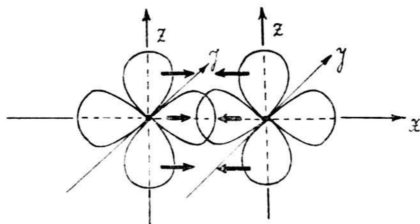


Fig. 5.10. Întrepătrunderea mono- și bilobară.

cea monolobară, din cauza întrepătrunderii mai reduse datorită efectului de respingere a nucleelor (fig. 5.10).

Cel mai simplu exemplu de moleculă biatomică este molecula de hidrogen H_2. Ea este stabilă, orbitalul de legătură *1s* fiind ocupat cu 2 electroni și cel de antilegătură *1s* nefiind ocupat cu electroni (fig. 5.11). *Pot exista ioni* H_2^+ și H_2^-, deoarece în primul caz avem 1/2 legătură, iar în al doilea caz tot 1/2 legătură. În primul caz, printr-un electron pe orbitalul σ și zero electroni pe orbitalul σ^*, iar în al doilea caz prin doi electroni pe orbitalul σ și un electron pe orbitalul σ^*.

Molecula He_2 *nu poate exista*, deoarece cele două perechi de electroni ocupă nivelele energetice σ și σ^*. Cei doi orbitali anihilîndu-și efectul, legătura nu se poate stabili. Orbitalii respectivi rămîn atomici.

Pentru a obține numărul de legături se procedează în felul următor: din numărul total de electroni de pe orbitalii de legătură se scade numărul total de electroni

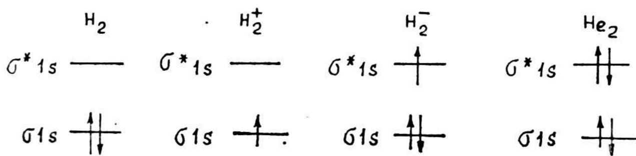


Fig. 5.11. Moleculele și ionii H_2, H_2^+, H_2^-, He_2.

de pe orbitalii de antilegătură, iar rezultatul se împarte cu 2.

Aplicat la H_2, H_2^+, H_2^- și He_2 vom avea:

$H_2 : \frac{2-0}{2} = 1$ legătură $\quad$ $H_2^- : \frac{2-1}{2} = 0{,}5$ legături

$H_2^+ : \frac{1-0}{2} = 0{,}5$ legături $\quad$ $He_2 : \frac{2-2}{2} = 0$ legături

În continuare, descriem moleculele biatomice: azot N_2, *oxigen* O_2, *fluor* F_2 *și neon* Ne_2.

Formulele electronice sînt:

$N : 1s^22s^22p^3$ Numărul electronilor ce participă la legături (stratul 2) : 5. Pentru cei doi atomi ce se leagă: 10

$0 : 1s^22s^22p^4$ Numărul electronilor ce participă la legături (stratul 2) : 6. Pentru cei doi atomi ce se leagă : 12

$F : 1s^22s^22p^5$ Numărul electronilor ce participă la legături (stratul 2) : 7. Pentru cei doi atomi ce se leagă : 14

$Ne : 1s^22s^22p^6$ Numărul electronilor ce participă la legături (stratul 2) : 8. Pentru doi atomi : 16.

Plasarea electronilor pe orbitalii moleculari se face conform regulei lui Hund, adică pe toți orbitalii de aceeași energie se plasează cîte un electron și abia după aceea se plasează al 2-lea electron (fig. 5.12):

La oxigen, după cum se vede, *pe orbitalii* π^*2p_y *și* π^*2p_z *sînt plasați doi electroni cu același spin, pe fiecare cîte unul. Aceasta explică paramagnetismul * apa-*

---

* *Electronii* din învelișul electronic al atomilor *produc,* ca orice sarcină electrică *în mișcare, un cîmp magnetic.* Ei, *comportîndu-se ca magneți elementari* minusculi, *posedă un moment magnetic de spin* (datorită rotirii în jurul axei proprii) *și un moment magnetic orbital. Momentele magnetice ale electronilor* aflați în orbitalii atomici doi cîte doi, *cuplați, se compensează reciproc,* anulîndu-se. *Moleculele*

	N_2	O_2	F_2	Ne_2
$\sigma^* 2p_x$				
$\pi^* 2p_y, \pi^* 2p_z$				
$\pi 2p_y, \pi 2p_z$				
$\sigma 2p_x$				
$\sigma 2s$				
Legături:	$\frac{8-2}{2} = 3$	$\frac{8-4}{2} = 2$	$\frac{8-6}{2} = 1$	$\frac{8-8}{2} = 0$

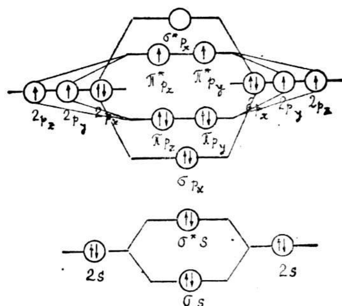
Fig. 5.12. Ocuparea cu electroni a orbitalilor moleculari în cazul moleculelor N_2, O_2, F_2, Ne_2.

rent paradoxal al moleculei de oxigen. Faptul era imposibil de reprezentat prin metoda perechilor de electroni. Totuși este de reținut că numeric rezultă două legături (respectiv trei legături din care se scad două jumătăți de legătură). O reprezentare mai detaliată a moleculei de oxigen este dată în fig. **5.13.**

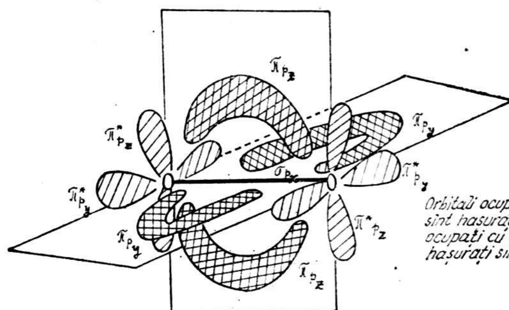
În cazul moleculelor biatomice alcătuite din atomi diferiți, situația va fi în totul *analoagă* cu cea de mai sus, cu deosebirea că orbitalii moleculari nu vor fi simetrici față de centrul moleculei, iar nivelele energetice ale orbitalilor atomici vor fi puțin diferite de cele din fig. **5.9.**

---

sau ionii care au unul sau mai mulți *electroni necuplați posedă moment magnetic permanent.* Acestea *sub acțiunea unui cîmp magnetic exterior sînt atrase spre zona cu densitate maximă a liniilor de forță. Ele se numesc paramagnetice* (substanțele *feromagnetice* sînt atrase spre unul din poli). *Substanțele care devin magnetice numai sub acțiunea cîmpului magnetic* (inducție) *se numesc diamagnetice. Ele sînt respinse* spre zona cu densitatea minimă a liniilor de forță.



a.) Energia orbitalilor



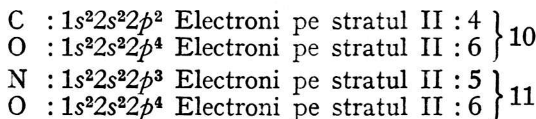
b.) Orbitalii moleculari πp_y, πp_z, $\pi^* p_y$ și $\pi^* p_z$. Orbitalul σp_x ocupat cu doi electroni este reprezentat printr-o linie groasă, ce unește cei doi atomi de oxigen

Orbitali ocupați cu doi electroni sînt hașurați dublu, iar cei ocupați cu un electron, sînt hașurați simplu

Fig. 5.13. Molecula de oxigen O_2.

Să luăm două exemple, oxidul de carbon CO *și monoxidul de azot* NO (Fig. 5.14):

Formulele electronice:



C : $1s^2 2s^2 2p^2$ Electroni pe stratul II : 4 } 10
O : $1s^2 2s^2 2p^4$ Electroni pe stratul II : 6 }

N : $1s^2 2s^2 2p^3$ Electroni pe stratul II : 5 } 11
O : $1s^2 2s^2 2p^4$ Electroni pe stratul II : 6 }

	CO	NO
σ^*2p_x	—	—
π^*2p_y, π^*2p_z	— —	↑ —
$\pi 2p_y, \pi 2p_z$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\sigma 2p_x$	↑↓	↑↓
σ^*2s	↑↓	↑↓
$\sigma 2s$	↑↓	↑↓
Legături:	$\frac{8-2}{2} = 3$	$\frac{8-3}{2} = 2,5$

Fig. 5.14. Ocuparea cu electroni a orbitalilor moleculari în cazul moleculelor de CO și NO.

Oxidul de azot NO, *paramagnetic, este nestabil.* Ionul nitrozil NO^+ rezultat prin îndepărtarea electronului de pe orbitalul π^*2p_y se dovedește spectroscopic mai stabil. Analog și ionul O_2^{2+} ce rezultă prin îndepărtarea electronilor celibatari de pe orbitalii de antilegătură π^*2p_y și π^*2p_z (v. fig. 5.13), se dovedește mai stabil decît molecula O_2. Dimpotrivă, ionul N_2^{2+} arată o legătură mai slabă între atomi decît molecula N_2. În cazul ionului N_2^{2+} au fost îndepărtați doi electroni de pe ultimul orbital de legătură.

LEGĂTURI MULTIPLE

În molecula de oxigen O_2, atomii sînt legați prin legătură dublă, iar în molecula de azot N_2, prin legătură triplă. Și carbonul poate avea legături multiple (dublă și triplă). *În general numai atomii puțin voluminoși, cum sînt azotul, oxigenul și carbonul pot avea legături multiple.* Eventual mai pot avea astfel de legături atomii de fosfor, sulf, clor. *Atomii* celorlalte elemente, *mai voluminoși, nu pot avea astfel de legături.* Mențio-

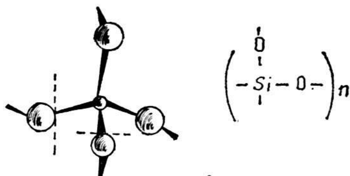


Fig. 5.15. Structura bioxidului de siliciu $(SiO_2)_n$.

năm că *în timp ce molecula de* CO_2 *(structura* $O=C=O$*) este monomeră și gazoasă, molecula de* SiO_2 *(siliciul fiind elementul aflat sub carbon în sistemul periodic) este o moleculă polimeră cu structură tetraedrică* (fig. 5.15). Influența volumului atomic iese pregnant în evidență dacă comparăm între ei compuși ai elementelor ce dau legături multiple. Astfel, *dacă molecula de azot* N_2 (de structură $|N\equiv N|$) *este foarte stabilă*, azotul fiind o substanță inertă, *molecula de acetilenă* $C_2H_2(H-C\equiv C-H)$, *este nesaturată, puternic reactivă*, Situația se explică prin aceea că *în cazul azotului, volumul atomic foarte mic face ca și legăturile* π *să realizeze o întrepătrundere puternică a orbitalilor* (Fig. 5.16).

5.5.2. MOLECULE POLIATOMICE

5.5.2.1. ORBITALI HIBRIZI

Direcția unor legături în moleculă și numărul mai mare al legăturilor covalente decît al electronilor nepereche a impus necesitatea de a considera, într-un număr mare de cazuri, că electronii se pot decupla de pe orbitalii *pe care se află și pot fi promovați în orbitali de energie superioară, după care se formează orbitali micști, hibrizi, de formă nouă și de energie intermediară orbitalilor din care au provenit. Final, prin formarea legăturilor se degajă o energie mai mare decît cea consumată pentru promovare și hibridizare.*

Orbitalii hibrizi sînt egali între ei ca mărime și formă și au aceeași energie. Au o dezvoltare mai mare în spațiu decît orbitalii din care au provenit. Ei sînt astfel orientați, încît distanța de la un orbital la altul să

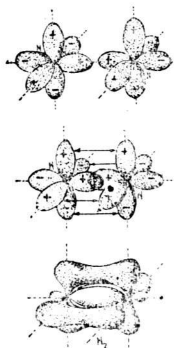
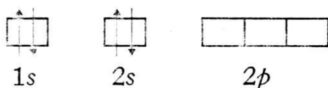


Fig. 5.16. Molecula de azot N_2. (Întrepătrunderea orbitalilor atomici a doi atomi de azot pentru a se forma molecula N_2 în care cei doi atomi sînt triplu legați).

fie (datorită respingerii reciproce) *cea mai mare posibilă. Rezultă prin combinarea liniară (suma și diferența) a orbitalilor din care se formează.*

Hibridizarea sp

Beriliul Be, element cu numărul atomic 4, *are formula electronică* $(1s)^2(2s)^2$:



În mod normal ar trebui să fie zerovalent, datorită faptului că are 2 electroni cuplați în orbitalul 2*s*. *Totuși, el este bivalent.* Aceasta presupune trecerea unui electron din orbitalul 2*s* în unul din orbitalii 2*p*. Dacă ne gîndim că orbitalul 2*s* este sferic, legătura acestuia ar urma să aibă o orientare arbitrară, legătura 2*p* avînd în mod corespunzător o orientare fixă în spațiu (de ex. în direcția axei *ox* în cazul cînd electronul ce s-a desperecheat a trecut pe orbitalul $2p_x$). *Măsurătorile fizice arată* însă *că cele două valențe sînt* perfect *identice, molecula fiind liniară. Explicația se află în hibridizarea orbitalilor 2s* și $2p_x$, *cu formarea a doi orbitali noi hibrizi. Hibridizarea aceasta este o hi-*

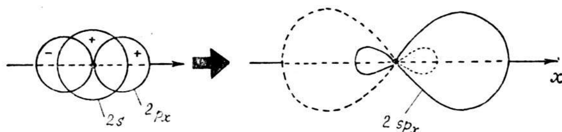


Fig. 5.17. Hibridizarea sp.

b r i d i z a r e sp. Energia degajată la formarea substanței noi este mai mare decît energia consumată pentru promovare și pentru hibridizare. Cei doi orbitali hibrizi ai atomului de beriliu formează cu atomii cu care se combină legături σ [respectiv legături σ (*sp-p*)].

Ținînd seamă de semnul celor doi lobi ai funcției de undă *p* (funcția de undă a orbitalilor *s* este peste tot pozitivă), ***suma s + p mărește lobul pozitiv din dreapta și micșorează lobul negativ din stînga*** (suma este reprezentată prin linia continuă), ***pe cînd diferența s — p dă exact rezultatul invers*** (diferența este reprezentată prin linia punctată) (fig. **5.17**)

Cei doi orbitali hibrizi sînt perfect simetrici, axele lor formînd un unghi de 180°. Densitatea norului electronic *este mai mare în orbitalii hibrizi* ca în cei puri. *Legăturile formate de către orbitalii sp sînt mai puternice* ***ca cele formate de orbitalii s sau p.*** Energia degajată prin formarea legăturilor cu orbitali hibrizi este mai mare decît în cazul orbitalilor puri.

Hibridizările sp^2 și sp^3

Alte h i b r i d i z ă r i importante sînt hibridizările sp^2 ***și*** sp^3.

În cazul h i b r i d i z ă r i i sp^2 procesul se petrece între un orbital sferic s și doi orbitali bilobari p, perpendiculari unul pe altul, ce se află deci în același plan.

Din cei trei orbitali ce hibridizează, ***rezultă trei orbitali de energie egală, în același plan, unghiul dintre ei fiind de* 120°*. Hibridizarea*** sp^2 ***se numește trigonală*** (fig. **5.18**).

Ca exemplu luăm borul B, element cu numărul atomic **5**, de pildă în compusul fluorură de bor BF_3 (fig. **5.19**).

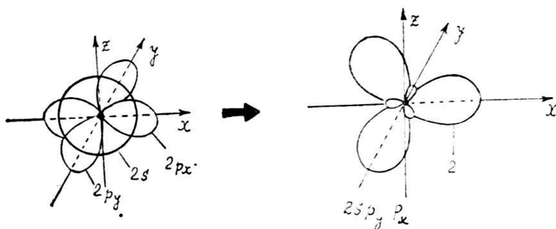


Fig. 5.18. Hibridizarea sp^2.

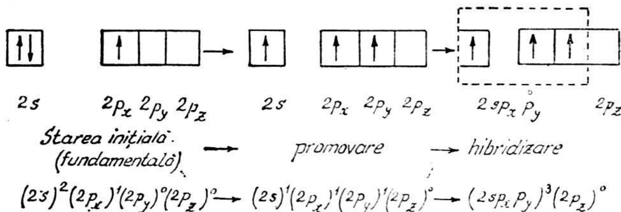


Fig. 5.19. Procesul hibridizării sp^2 la bor.

În cazul h i b r i d i z ă r i i sp^3, procesul se petrece între un orbital s și trei orbitali p. Rezultă patru orbitali hibrizi, orientați tetraedric în spațiu (orientare ce oferă maximum de distanță între orbitalii sp^3 formați). *Unghiul dintre axele orbitalilor este de 109°28'* (fig. 5.20).

Atomul de carbon oferă exemplul tipic de hibridizare sp^3. Carbonul are numărul atomic 6, formula electronică fiind $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$:

1s 2s 2p

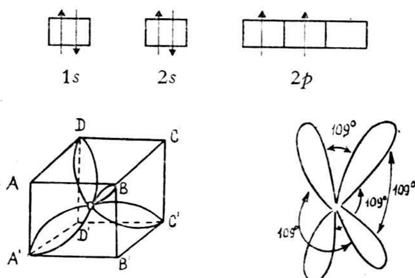
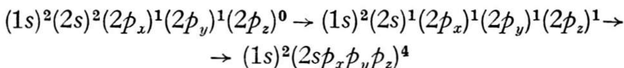


Fig. 5.20. Hibridizarea sp^3.

Schema hibridizării:



$$(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^0 \rightarrow (1s)^2(2s)^1(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1 \rightarrow$$
$$\rightarrow (1s)^2(2sp_xp_yp_z)^4$$

Compuși ca CH_4 (metanul), C_2H_{2n+2} (hidrocarburile saturate aciclice), CCl_4 (tetraclorura de carbon) au valențele orientate tetraedric; hibridizarea este sp^3.

Unghiul dintre legături dă seama despre natura acestora. De ex. molecula: $\ddot{O}\langle^{H}_{H}$ *are unghiul dintre valențe 105°. Ne-am fi putut aștepta ca* acest unghi *să fie de 90°*, datorită celor două legături σ (*ps*) perpendiculare (orbitalii bilobari *p* fiind perpendiculari unul pe celălalt). *Unghiul mai mare se datorește în parte respingerii reciproce a protonilor* (oxigenul atrage electronii de legătură spre el) și *în parte unei hibridizări* sp^3 (doi orbitali fiind ocupați cu două perechi de electroni neparticipanți). (A se vedea fig. 5.25.)

În *cazul hidrogenului sulfurat* H_2S, *unghiul dintre valențe este de 92°, iar în cazul hidrogenului seleniat* H_2Se, *de 90°*. Volumul mare al atomilor de sulf și de seleniu, față de volumul atomului de oxigen, determină o distanță mai mare între protoni, care astfel nu se mai resping. Electronii ns^2 fiind „inerți" (v. 9.4.2.2) nu poate avea loc promovarea și hibridizarea.

O situație analoagă este în seria amoniac NH_3, *hidrogen fosforat* PH_3 *și hidrogen arseniat* AsH_3, în care unghiurile de valență sînt respectiv de 107°, 94° și 92°.

Hibridizările sp^3d și sp^3d^2

În cazul elementelor din perioada a II-a, valența maximă posibilă este 4. Aici este riguros valabilă regula octetului. *La dispoziția electronilor de valență stau substraturile: 2s avînd un singur orbital (capacitate maximă doi electroni) și 2p avînd trei orbitali (capacitatea maximă 6 electroni).*

În perioada a III-a stau la dispoziție în plus și substratul 3d cu cinci orbitali (capacitatea maximă 10 electroni), a căror energie nu depășește prea mult pe cea a substratului *3p. Drept urmare, valența 4 poate*

fi depăşită. Se poate produce o hibridizare între orbitalii s, p şi d.

În cazul fosforului, element cu numărul atomic 15, avînd formula electronică $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^3$, *se poate produce o hibridizare sp^3d în urma căreia rezultă cinci orbitali cu orientare de bipiramidă trigonală. De ex. în* PCl_5. Cele trei legături — situate în planul bazei triunghiulare — sînt echivalente între ele. Celelalte două de asemenea (fig. 5.21):

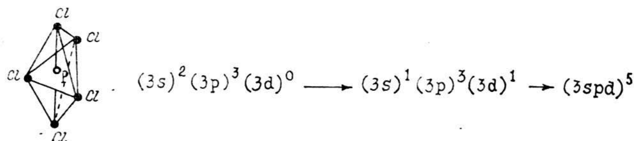


Fig. 5.21. Hibridizarea sp^3d la fosfor.

În cazul sulfului, element cu numărul atomic 16, avînd formula electronică $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^4$, *se poate produce o hibridizare sp^3d^2, rezultînd şase orbitali de orientare octaedrică* (datorită respingerii maxime), perfect echivalenţi între ei. *Forma geometrică este bipiramida tetragonală regulată.* De ex. în SF_6 (fig. 5.22).

În starea fundamentală sulful are configuraţia electronică periferică $(3s)^2(2p_x)^2(2p_y)^1(2p_z)^1$, cu *doi electroni neîmperechiaţi. Aceasta corespunde valenţei* II. *Este vorba de H_2S. Trecerea unui electron s sau p pe un orbital d şi o hibridizare sp^2d sau p^3d* (fig. 5.23) *determină valenţa IV. Este vorba de pildă de bioxidul de sulf SO_2.*

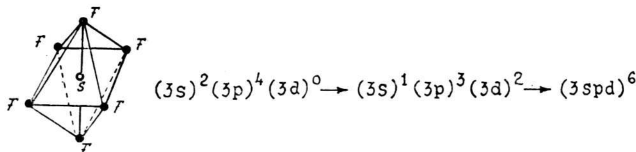


Fig. 5.22. Hibridizarea sp^3d^2 la sulf.

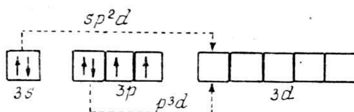


Fig. 5.23. Posibilitatea hibridizării sp^2d la sulf.

5.5.2.2. STEREOCHIMIA MOLECULELOR

Aranjamentul spațial al moleculelor este determinat de direcția orbitalilor hibrizi.

Orbitalii ce nu iau parte la hibridizare au posibilități mai reduse de suprapunere. Prin formarea de legături cu aceștia, de regulă se micșorează legătura, respectiv distanța între atomi. Foarte rar acești orbitali ajung să producă o modificare a formei moleculei.

Prezentăm în continuare configurația unor molecule poliatomice de tipul AB_n formate prin legături simple (fig. 5.24):

Tipul legăturii		Exemple	Distribuția spațială a legăturii	Configurația
2 legături	p^2	SH_2 OH_2	ortogonală aproximativ ortogonală	
	sp	$BeCl_2$	colineară	
3 legături	p^3	AsH_3 NH_3	piramidă triunghiulară piramidă aproximativ triunghiulară	
	sp^2	BF_3	triunghiulară	
4 legături	sp^3	CH_4 CH_4^+	tetraedrică	
	sp^2d	XeF_4	planpătratică	
5 legături	sp^3d	PCl_5	bipiramidă triunghiulară (trigonală)	
6 legături	sp^3d^2	SF_6	octaedrică (bipiramidă pătratică-tetragonală)	

Fig. 5.24. Molecule de tipul AB_n formate prin legături simple.

Pentru elementele reprezentative *(care au* electronul distinct, adică *ultimul electron adăugat pe un orbital s sau p)*, avînd electroni neparticipanți, *este posibil a descrie orientarea legăturilor* în moleculă *ținînd seamă numai de faptul că orbitalii hibridizează,* electronii ocupînd orbitalii hibrizi de energie egală și tratînd *electronii neparticipanți ca și pe cei participanți.*

Exemple: metanul CH_4, amoniacul NH_3, apa H_2O (fig. 5.25):

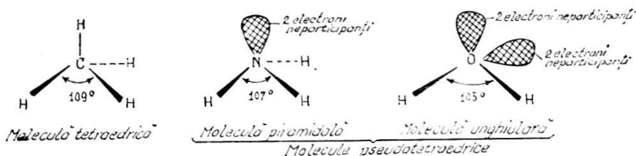
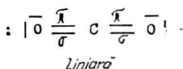


Fig. 5.25. Molecule tetraedrice (și pseudotetraedrice).

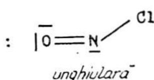
Putem face observația că electronii neparticipanți ocupă un spațiu mai mare ca cei de legătură și din acest motiv ultimii se apropie între ei cu atît mai mult cu cît molecula are un număr mai mare de orbitali ocupați cu electroni neparticipanți. Electronii neparticipanți ocupă întotdeauna poziții care asigură unghiuri maxime (deci distanțe maxime) față de orbitalii vecini de legătură.

Iată o moleculă liniară și una unghiulară a căror formă este determinată de legăturile σ, ea nefiind afectată de legăturile π (fig. 5.26). Aceasta după cum s-a menționat este de fapt cazul general.

Molecula de bioxid de carbon CO_2



Molecula de clorură de nitrozil NOCl



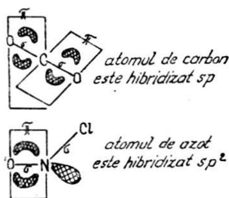
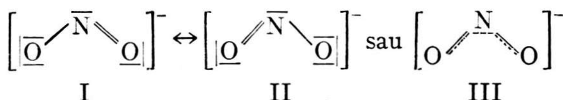


Fig. 5.26. Forma spațială a moleculelor CO_2 și NOCl.

În structuri mai complicate, alături de orbitali moleculari localizați, care determină scheletul moleculei, se pot ivi cazuri cînd se formează orbitali moleculari extinși pe mai multe nuclee.

Un exemplu tipic, din cele mai simple, este ionul azotit NO_2^-.

În concepția metodei legăturii de valență ionul azotit se reprezintă prin formulele limită I și II:



care nici una nu este reală, molecula avînd o structură intermediară între aceste două structuri. Fenomenul a fost denumit r e z o n a n ț ă *(sau* m e z o m e r i e*). Molecula reală mezomeră se numește* h i b r i d d e r e z o n a n ț ă. Cele două legături azot-oxigen sînt perfect echivalente și egale. Atomul de azot este legat cu fiecare din cei doi atomi de oxigen prin cîte o legătură σ și cîte $\frac{1}{2}$ legătură π. *Electronii p* din ionul NO_2^- *nu ocupă un loc fix* într-o legătură $N = O$ ci *sînt* d e l o c a l i z a ț i. *Pentru hibridul de rezonanță se utilizează formule unice de tipul* III.

Iată reprezentarea ionului NO_2^- *conform concepției O.M.:*

Atomul de azot are formula electronică $(1s)^2(2p_x)^1$ $(2p_y)^1(2p_z)^1$, iar cei de oxigen O_I și O_{II}, $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2$ $(2p_y)^1(2p_z)^1$. Electronii ce participă la legături sînt cei necuplați $+1$ ai ionului $=$ total 8. Din aceștia un număr de patru sînt angajați în cele două legături dintre atomul de azot și cei doi atomi de oxigen (respectiv $\sigma(2p_{x_N} - 2p_{x_{O_I}})$ și $\sigma(2p_{y_N} - 2p_{y_{O_{II}}})$. Au rămas patru electroni și respectiv trei orbitali atomici $2p_z(2p_{z_N}, 2p_{z_{O_I}}$ și $2p_{z_{O_{II}}})$ neangajați în legături. *Prin combinarea liniară a acestor trei orbitali atomici rezultă un orbital molecular extins tricentric de legătură (ce se ocupă cu doi electroni), unul analog de nelegătură (ce se*

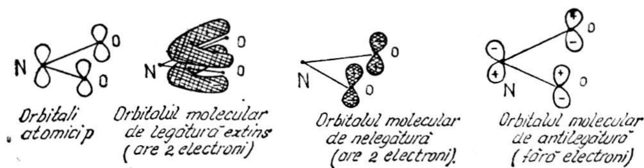


Fig. 5.27. Ionul azotit NO_2^-.

ocupă de asemenea cu doi electroni) și unul de antilegătură (ce rămîne neocupat cu electroni) *. *Ionul azotit* NO_2^- *este reprezentat în fig. 5.27.*

Extinderea se produce datorită faptului că electronii π ***sînt mai mobili ca cei*** σ. ***Și electronii neparticipanți devin mobili dacă ajung în starea de a putea fi angajați în orbitali moleculari extinși.***

În teoria orbitalilor moleculari (O.M.), chiar și legătura prin orbitali moleculari localizați poate fi tratată sub forma de orbitali moleculari extinși, cu același rezultat.

După concepția O.M. este indiferent dacă un orbital molecular este ocupat cu un electron sau cu doi electroni, forma orbitalilor nu se modifică.

Sînt posibile și delocalizări ale electronilor de simetrie, dacă numărul orbitalilor de energie egală sau apropiată depășește numărul electronilor ce le ocupă. ***Un sistem de n centre scindează nivelele de energie în n nivele distincte. Dacă n este mare nivelele sînt apropiate și formează o bandă de energie. Acesta este cazul în legătura metalică*** (fig. 5.28).

5.5.2.4. MOLECULE DE TIP APARTE

Fluorurile gazelor inerte XeF_2, XeF_4 și XeF_6

** Și aici, bineînțeles, regula dată potrivit căreia numărul orbitalilor moleculari este egal cu cel al orbitalilor atomici din care rezultă se păstrează. Din trei orbitali atomici rezultă trei orbitali moleculari (unul de legătură, altul de nelegătură și altul de antilegătură). Din patru orbitali atomici rezultă patru orbitali moleculari, doi de legătură și doi de antilegătură etc.*

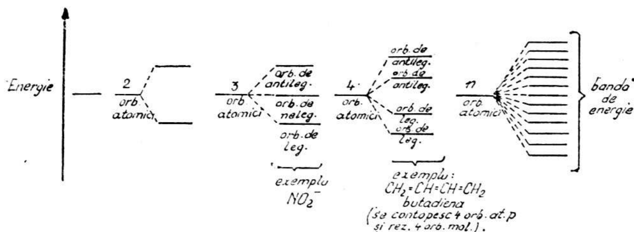
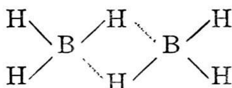


Fig. 5.28. Formarea orbitalilor moleculari din orbitalii atomici.

De fapt numai He şi Ne au învelişuri electronice absolut complete. Celelalte gaze inerte au un substrat nd neocupat cu electroni. Compuşii menţionaţi, se admite că se formează prin mijlocirea orbitalilor d ce apar de la Ar înainte. Bineînţeles energia de promovare a electronilor pe aceşti orbitali este foarte mare.

Forma spaţială a XeF_2 este liniară (hibridizare sp^3d, bipiramidă trigonală, avînd trei orbitali ocupaţi cu cîte doi electroni neparticipanţi), *XeF_4 are structura plan-pătratică* (hibridizare sp^3d^2 avînd doi orbitali ocupaţi cu cîte doi electroni), *iar XeF_6 probabil octaedrică deformată*, avînd o pereche de electroni neparticipanţi. *Structura* acestor compuşi *este redată* în fig. 5.29

Diboranul B_2H_6 (dimerul boranului BH_3)



Boranul BH_3 este o moleculă deficitară în electroni. Structura diboranului nu se poate explica decît pe baza metodei O.M., prin formarea a doi orbitali moleculari extinşi tricentrici (fig. 5.30). Atomii de B sînt încon-

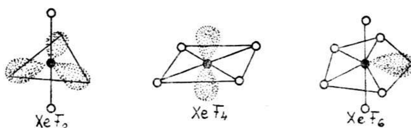


Fig. 5.29. Structura fluorurilor xenonului.

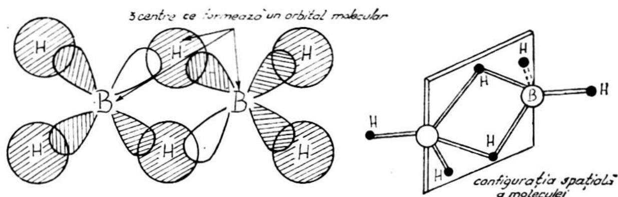


Fig. 5.30. Molecula B_2H_6.

jurați tetraedric de patru atomi de H, au deci o hibridizare sp^3. Orbitalii 1*s* ai celor doi atomi de hidrogen mediani se combină cu cîte un orbital $2sp^3$ al celor doi atomi de bor. Se formează de fiecare dată cîte un orbital tricentric de legătură, unul de nelegătură și unul de antilegătură. Cei doi orbitali de legătură se ocupă fiecare cu cîte doi electroni (unul al H și celălalt al unuia din atomii de B).

Alte tipuri de molecule deficitare în electroni, **clorura de beriliu $BeCl_2$** *și* **clorura de aluminiu $AlCl_3$.**

Clorura de beriliu $BeCl_2$ se află sub formă de monomer, cu molecula liniară, numai în stare de vapori. În stare solidă forma de existență este polimerul $(BeCl_2)_n$. Beriliul are în acest caz o hibridizare sp^3. Electronii neparticipanți ai atomilor de clor formează ***legături dative*** *cu orbitalii vacanți ai atomilor de beriliu. Alt exemplu este clorura de aluminiu care are structura* $(AlCl_3)_2$ (fig. **5.31**).

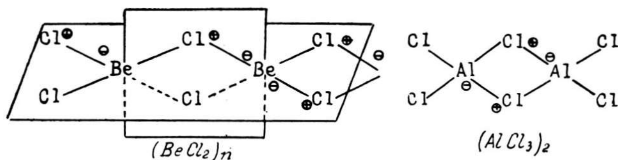


Fig. 5.31. Moleculele $(BeCl_2)_n$ și $(AlCl_3)_2$.

5.6. LEGĂTURA METALICĂ

Proprietatea cea mai pregnantă a metalelor este conductibilitatea electrică. Spre deosebire de electroliți, în metale, trecerea curentului electric se face fără transport de substanță. Conductibilitatea electroliților crește odată cu creșterea temperaturii (deoarece crește mobilitatea ionilor), dimpotrivă conductibilitatea metalelor crește cu coborîrea temperaturii. Către zero absolut metalele nu mai opun rezistență trecerii curentului electric (fenomenul se numește superconductibilitate).

Încă de mult conductibilitatea electrică a metalelor a fost atribuită electronilor liberi, sau foarte mobili din metale. Datorită acestui fapt nu se poate stabili un cîmp electric în interiorul metalelor (diferența de potențial se compensează imediat prin deplasarea electronilor).

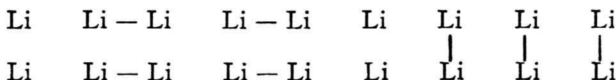
Conform unei teorii mai vechi, în „rețeaua metalică" (despre rețelele cristaline se vorbește în capitolul VII) *electronii sînt mobili, comportîndu-se ca un gaz de electroni care se mișcă în voie* între ionii metalului, conform cu unele principii ale teoriei electromagnetice clasice și ale teoriei cinetice a gazelor.

O serie de date vin în contradicție cu această teorie, ca de exemplu, faptul că electronii nu contribuie la căldura specifică a metalelor.

Conform teoriei orbitalilor moleculari, libertatea electronilor este mai limitată. Teoria aceasta (ce are la bază statistica lui Fermi), *consideră că în metale nivelele electronice exterioare ale atomilor ce o alcătuiesc se unesc formînd benzi de energie mai largi (orbitali moleculari extinși).* Fiecare bandă de energie este alcătuită dintr-o multitudine de nivele de energie *care nu mai sînt ale atomilor izolați ci ale metalului întreg.* Diferența dintre nivelele de energie este foarte mică. *Dacă banda are spre exemplu N electroni, atunci la zero absolut electronii ocupă, cîte doi, cele N/2 nivele mai joase ale benzii. La temperaturi mai mari unii electroni sînt promovați pe nivele de energie superioară. Numai acești electroni contribuie la transportul electricității și*

căldurii. Fiind puţini, contribuţia lor la căldura specifică este neglijabilă.

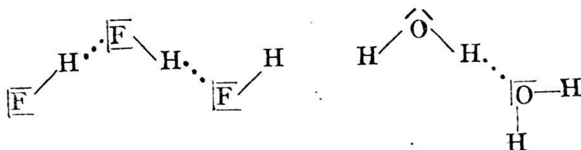
Conform teoriei legăturii de valenţă, atomii metalelor se leagă ici şi colo, între ei, prin perechi de electroni, formîndu-se covalenţe, ce nu sînt stabile, ci se desfac şi se formează alte legături, neîncetat. Starea reală este intermediară (rezonanţă) între stările date (în număr imens):



Numărul de electroni este prea mic pentru a forma covalenţe adevărate. În mod *global electronii de valenţă sînt repartizaţi statistic între toţi atomii, fiind totodată foarte mobili.* Legăturile nefiind dirijate, atomii adoptă stările cele mai sărace în energie, care corespund structurilor compacte (v. 7).

5.7. LEGĂTURA DE HIDROGEN

Hidrurile elementelor foarte electronegative au electronii deplasaţi spre aceste elemente (v. 5.2.1) şi *nucleul atomului de hidrogen devenind astfel mai puţin ecranat poate intra în interacţiune cu o pereche de electroni neparticipanţi ai unor elemente electronegative din alte molecule similare. Se produc asocieri prin legături numite de hidrogen:*



Asocierile se fac simţite prin punctul de fierbere ridicat. Valorile găsite pentru unghiurile de valenţă sugerează existenţa unei hibridizări.

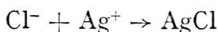
5.8. LEGĂTURI VAN DER WAALS

În afara forțelor de legătură descrise mai sus, menționăm existența unor forțe de atracție mult mai slabe decît legăturile chimice și decît legăturile de hidrogen, care se exercită între molecule în stare solidă, lichidă sau gazoasă. *Este vorba în general de forțe de atracție între dipoli, în cazul moleculelor nepolare formîndu-se dipoli datorită polarizabilității. Aceste forțe se numesc forțe van der Waals. În rețetele moleculare, moleculele sînt reținute prin forțe van der Waals.*

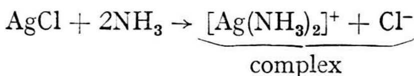
6. COMBINAȚII COMPLEXE

6.1. GENERALITĂȚI. NOMENCLATURĂ

Combinațiile complexe sînt substanțe formate prin unirea unor molecule sau ioni, ce pot exista și independent. De exemplu, clorura de argint, albă, cu aspect cazeinos, *insolubilă,* obținută prin tratarea unei cloruri în soluție apoasă, cu o soluție de azotat de argint se *dizolvă* foarte ușor *în amoniac cu formarea unei combinații complexe:*



$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow \underset{\text{precipitat alb}}{AgCl}$$



$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow \underbrace{[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-}_{\text{complex}}$$

În orice combinație complexă se distinge în primul rînd un *ion* (sau *atom*) *central, în jurul căruia se grupează* (se *coordinează*) *mai mulți ioni de semn contrar sau mai multe molecule (ce se numesc liganzi sau adenzi).*

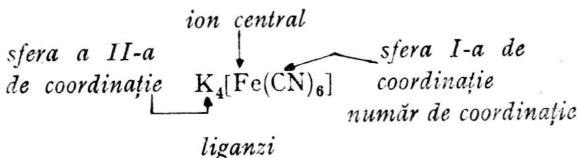
Numărul de ioni sau molecule astfel grupate (respectiv *aflate în sfera I* de atracție, sau cum se mai spune *de coordinație*) *reprezintă numărul de coordinație al ionului sau atomului central.*

Numărul de coordinație poate avea valori de la 2 la 8 și chiar 12, valorile cele mai frecvente fiind 6 și 4.

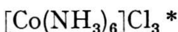
Sfera I de coordinație este delimitată prin paranteze patrate.

În sfera a II-a coordinație apar ioni uniți electrovalent cu ionul complex format.

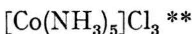
Dăm cîteva exemple de combinații complexe și numele lor:



Hexacianoferat (II) de potasiu

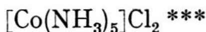

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ *

Triclorură de hexamino-cobalt (III)


$[Co(NH_3)_5]Cl_3$ **

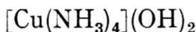

H_2O

Triclorură de aquo-pentamino-cobalt (III)

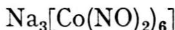

$[Co(NH_3)_5]Cl_2$ ***


Cl

Diclorură de cloro-pentamino-cobalt (III)


$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$

Hidroxid de tetramino-cupru (II)


$Na_3[Co(NO)_2)_6]$

Hexanitro-cobaltat (III) de sodiu.

Modul de formare a numelui: se menționează la început anionul (dacă este complex, în numele anionului se arată alcătuirea sa, de ex. hexanitrocobaltat — cobaltul este ionul central și are ca liganzi 6 grupe nitro) și apoi cationul (dacă este complex se menționează la început

---

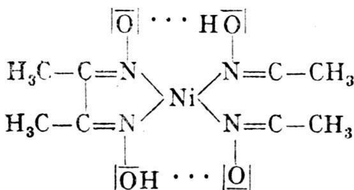
* Se obține din clorura cobaltoasă $CoCl_2 + NH_3$, în prezență de NH_4Cl (oxigenul din aer oxidează Co(II) la Co(III)).

** Se obține din soluție numai după izolarea hexaminei.

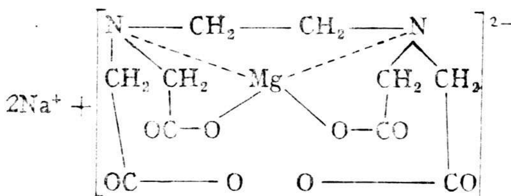
*** Se obține din aquopentamina prin încălzire la 100°.

liganzii şi numărul lor, iar apoi cationul — ion central, de ex. hexamino-cobalt) *.

Complecşii formaţi cu liganzi organici polidentaţi, rezultînd cicluri, se numesc chelaţi. Dăm ca exemple dimetilglioximatul de nichel şi complexonatul de magneziu :



Dimetilglioximat de nichel



Complexonat de magneziu

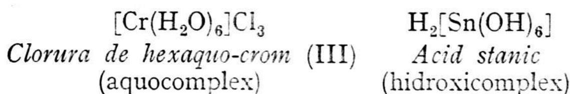
În ceea ce priveşte liganzii, există aquo- şi hidroxi-complecşi amino-complecşi (complecşi ai amoniacului), *halogeno-complecşi, ciano-complecşi, complecşi ai oxiacizilor,*

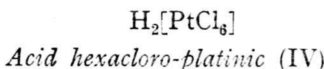
---

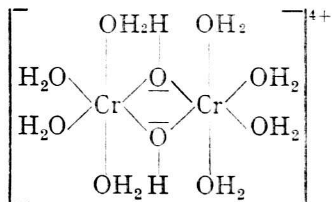
* *Sarcina ionilor complecşi se obţine însumînd algebric sarcina ionului central şi sarcinile liganzilor.* De ex. sarcina ionului complex hexacianoferat, în $K_4[Fe(CN)_6]$, este 4 — (fierul are sarcina 2+, iar grupa CN^- are sarcina 1 — ; rezultă: $+2-6 = -4$). *Sarcina ionului central*, într-o moleculă complexă dată, *se obţine însumînd algebric sarcinile liganzilor şi cele ale ionilor din sfera a II-a de coordinaţie, după care se schimbă semnul* (deoarece combinaţia complexă trebuie să fie electric neutră). De ex. în $K_4[Fe(CN)_6]$ atomul de Fe are sarcina 2 + ($-6+4=2$; deci $+2$), iar în $K_3[Fe(CN)_6]$ atomul de Fe are sarcina 3+ ($-6+3=-3$; deci $+3$). Substanţa a doua se numeşte hexacianoferat (III) de potasiu.

complecși ai unor compuși organici, etc.

Unele exemple s-au dat. Mai menționăm cîteva de categoriile specificate:







Aquohidroxicomplex binuclear *

Ionii Co^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+ și Hg^{2+} *formează ușor complecși cu amoniacul. Ionii monovalenți leagă în general doi, cei bivalenți patru, iar cei trivalenți șase molecule de amoniac.*

În general, cationii, după cum se știe, sînt hidratați în soluție apoasă. Ionii Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+} *și alți cîțiva leagă foarte puternic moleculele de apă, fiind astfel considerați drept combinații complexe, respectiv aquocomplecși.*

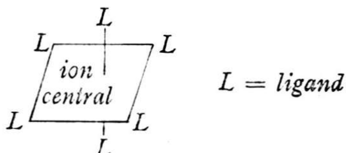
Cu privire la halogeno-complecși, ei se cunosc în număr foarte mare. Cît despre cianuri complexe, ele se caracterizează printr-o stabilitate deosebit de ridicată.

---

* Rezultă din doi ioni $[Cr(H_2O)_4(OH_2)(OH)]^{2+}$ (H₂O, H₂O, OH₂, OH, OH₂, OH₂ legați de Cr) prin eliminarea a două molecule de H_2O. Ionul $[Cr(H_2O)_5OH]^{2+}$ se obține din ionul $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ prin adaus de alcalii.

6.2. STEREOCHIMIA COMPLECȘILOR

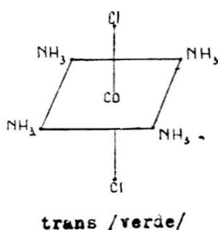
Complecșii cu numărul de coordinație 6 au o configurație octaedrică, cu atomul central în centrul octaedrului și liganzii în cele șase colțuri ale acestuia:



Stereochimia complecșilor a fost stabilită cu ajutorul razelor X, dar a fost presupusă încă mai demult, datorită existenței unor stereoizomeri (substanțe rezultînd din așezarea în mai multe feluri în spațiu a atomilor aceleiași molecule complexe).

Menționăm astfel izomeria geometrică (cis și trans) și izomeria optică.

Ionul de diclorotetraminocobalt (III) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ *apare sub forma unei sări violete (cis) și a uneia verzi (trans). Situația se datorește posibilității așezării în două feluri diferite în spațiu a celor doi atomi de clor din ionul complex* (fig. 6.1):



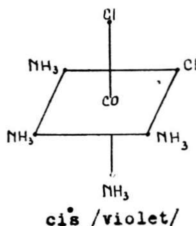


Fig. 6.1. Izomeria geometrică.

Cei 2 liganzi Cl^- pot fi înlocuiți cu un ligand chelatic avînd două grupe funcționale, cum este acidul oxalic sau etilendiamina, *numai dacă se află în poziții vicinale (cis).* Dacă sînt în poziție diagonală (trans), nu pot fi înlocuiți cu acești liganzi bidentați (bivalenți).

Izomerul cis al ionului complex $[Co(en)_2AB]^+$, *în care prin en s-a notat prescurtat etilendiamina, are doi izomeri numiți izomeri optici.*

Ei au proprietăți fizice și chimice identice, deosebindu-se numai prin aceea că unul rotește planul luminii polarizate înspre stînga, iar cealălalt înspre dreapta. *Izomeria optică apare din cauza asimetriei așezării liganzilor față de atomul central. Cei doi izomeri optici se comportă unul față de altul ca și un obiect față de imaginea lui în oglindă* (fig. 6.2):

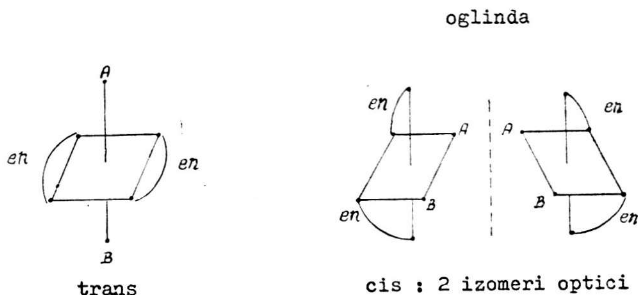
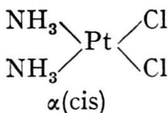
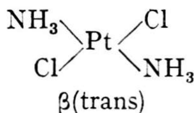


Fig. 6.2. Izomeria optică.

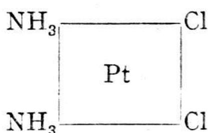
Și pentru unii complecși cu numărul de coordonație 4 s-au putut pune în evidență izomeri cis și trans, ca de exemplu în cazul complexului neionizat $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ *al ionului Pt(II)*, provenit prin înlocuirea a doi ioni Cl^- (care sînt eliminați sub formă de KCl) cu două molecule de NH_3 în tetracloroplatinatul (II) de potasiu $[K_2PtCl_4]$:

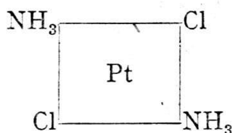




Acest compus poate exista sub două forme, una numită α(cis) — în care cei doi atomi de clor pot fi înlocuiți cu etilendiamina — și cealaltă β(trans), în care aceștia nu pot fi înlocuiți.

Rezultă că *structura trebuie să fie plan-pătratică. În izomerul α cei doi atomi de clor sînt așezați vicinal, iar în izomerul β sînt așezați diagonal:*





Tetraedrul nu permite o astfel de izomerie. Structura plan-patratică a $K_2[PtCl]_4$ a fost dovedită cu raze X.

Ionii Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pd^{2+} *dau de asemenea complecși plan-pătratici.*

Ionii Cu^{+}, Ag^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Be^{2+}, Mg^{2+} *dau conplecși tetraedrici.*

Complecșii cu numărul de coordinație 2 au configurație liniară.

Oxiacizii, substanțe de mare importanță, *considerate obișnuit ca simple, sînt de fapt combinații complexe. Dăm un singur exemplu, acidul sulfuric* H_2SO_4, ce rezultă din combinarea unei molecule de SO_3 cu o moleculă de H_2O : $H_2[SO_4]$.

6.3. NATURA LEGĂTURII CHIMICE ÎN IONII COMPLECȘI

Ionii complecși sînt alcătuiți, după cum s-a arătat, *din ioni centrali, ce leagă* într-o așa-numită sferă de *coordinație, un număr de liganzi* — ioni de semn contrar sau molecule neutre—.

Drept ioni centrali pot funcționa ioni ai tuturor elementelor. Metalele de tranziție manifestă însă, în mod specific, o tendință deosebit de mare de a forma ioni complecși. Luarea în considerare a învelișului electronic, arată că *metalele de tranziție*, elemente intercalate în perioadele începînd de la cea de a IV-a înainte — ce astfel devin perioade mari — *se caracterizează prin faptul că un număr de orbitali periferici (ai stratului*

ultim n și ai stratului penultim n —1) sînt liberi, neocupați cu electroni.

Liganzii se leagă prin legături dative, întrepătrunzînd cu cîte un orbital ocupat cu doi electroni neparticipanți, un orbital liber neocupat cu electroni al ionului central.

În prealabil, sub influența liganzilor, electronii periferici ai ionului central se redistribuie în mod convenabil pe orbitalii d, după care are loc o hibridizare corespunzătoare a orbitalilor rămași liberi. Liganzii se leagă dativ pe acești orbitali. Procesul descris se realizează ușor deoarece orbitalii $(n - 1)d$ au energii apropiate de cele ale orbitalilor ns și np.

Redistribuirea electronilor periferici ai ionului central se datorește respingerii lor de către norul electronic al liganzilor. Ea are loc numai dacă acest nor are un cîmp electrostatic puternic. Tipul de hibridizare ce se produce, deci numărul de liganzi ce se coordinează, depinde în general de numărul de orbitali d liberi (inclusiv cei deveniți liberi) ai ionului central.

Dacă ionul central are pînă la șase electroni, și cîmpul ligandului este puternic, electronii respinși se vor plasa pe cei trei orbitali analogi ai stratului penultim, ai căror lobi sînt orientați între axele de coordonate și anume d_{xy}, d_{xz} *și* d_{yz} *(lobii lor străpung mijlocul muchiilor unui cub ce ar înconjura atomul). Situația este redată în fig. 6.3.*

Cei 2 orbitali d rămași liberi, și anume d_{z^2} *și* $d_{x^2-y^2}$ *(lobii lor străpung mijlocul fețelor cubului), împreună cu orbitalul s și cei trei orbitali p ai stratului ultim — toți liberi, lipsiți de electroni — se combină, producîndu-se o hibridizare* d^2sp^3*, cu formarea a șase orbitali egali*

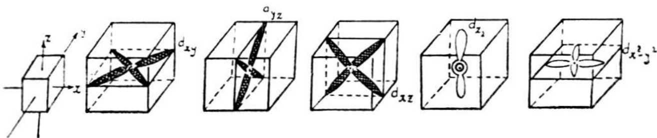


Fig. 6.3. Redistribuirea electronilor în orbitalii d

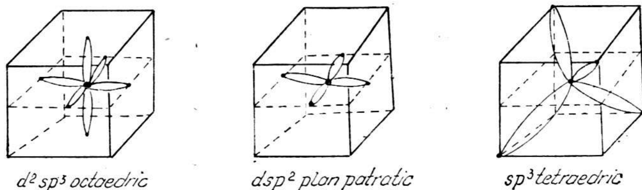


Fig. 6.4. Hibridizarea d^2sp^3, dsp^2 și sp^3.

*pornind din nucleu și orientați octaedric spre mijlocul fețelor cubului * (fig. 6.4 stînga).*
Exemple: $[Cr(NH_3^+)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Detalii a se vedea în continuare.

Dacă numărul electronilor ionului central este șapte, se produce același proces, cu deosebirea că electronul al 7-lea trece pe un orbital d al stratului ultim, liber. Exemplu: $[Co(CN)_6]^{3-}$. A se vedea detaliat în continuare.

Dacă liganzii au cîmp electrostatic slab nu se produce redistribuirea electronilor.

În cazul cînd ionul central are opt electroni, atunci va rămîne liber un singur orbital *d*. Acesta va fi *orbitalul* $d_{x^2-y^2}$ *cu lobii orientați de-a lungul axei ox și oy. Ceilalți patru orbitali* (trei orientați cu lobii între axe și unul cu lobii de-a lungul axei *oz*) *se ocupă cu electroni. Orbitalul liber* $d_{x^2-y^2}$ *se va combina cu un orbital s și doi orbitali p*

* Cei cinci orbitali de aceeași energie d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$ se scindează sub acțiunea moleculelor sau anionilor de ligand, într-un grup de trei orbitali cu energie joasă (orbitalii d_{xy}, d_{xz} și d_{yz}), care se ocupă cu electroni, și doi orbitali de energie mai ridicată, care rămîn liberi (orbitalii d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$). Scăderea globală a energiei primilor trei orbitali este egală cu creșterea globală a energiei celorlalți doi orbitali. Cei doi orbitali liberi *d* ai stratului penultim se combină cu un astfel de număr de orbitali *s* și *p* ai stratului ultim, încît orbitalii hibrizi formați să fie cît mai departe posibil de orbitalii *d* ocupați cu electroni. Aceasta se realizează prin șase orbitali orientați spre mijlocul fețelor cubului, adică hibridizarea d^2sp^3.

ai stratului ultim p_x și p_y, hibridizîndu-se dsp^2 cu configurația plan-pătratică. Orientarea celor patru lobi hibrizi este spre mijlocul laturilor pătratului de intersecție a cubului, cuprins în planul xoy. Aceasta conferă depărtările maxime de cei patru orbitali ocupați cu electroni (fig. 6.4 mijloc).

Dacă ionul central are nouă sau zece electroni, influența liganzilor asupra orbitalilor d nu are cum sta în discuție. Liganzii se vor orienta în mod normal tetraedric, corespunzător unei combinări a orbitalului s cu cei trei orbitali p ai ultimului strat al ionului central, respectiv o hibridizare sp^3. Se vede ușor din figură (fig. 6.4 stînga) că *în cazul ocupării cu electroni a tuturor celor cinci orbitali d, această hibridizare sp^3 corespunde unei depărtări maxime de lobii acestora.*

În cazul cînd configurația este totuși plan-pătratică, ea corespunde unei hibridizări dsp^2 și aceasta cere ca unul sau doi electroni de pe un orbital d al stratului penultim (respectiv de pe orbitalul *d* de tipul $d_{x^2-y^2}$) *să fie plasați pe un orbital d al ultimului strat.*

Mai trebuie arătat că *în legăturile dative, electronii aduși de liganzi sînt mult deplasați spre aceștia. Altfel ar trebui admis că ionul central primind cîte un electron de la fiecare ligand, ar ajunge la o sarcină formală negativă apreciabilă* (diferența dintre numărul liganzilor și sarcina pozitivă a ionului central), *ceea ce este de neconceput pentru metale.*

În unele cazuri se schițează posibilitatea dublării legăturii cu legături dative pornind de la ionul central. De ex. *în cazul* $[Fe(CN)_6]^{4-}$ *se produc două legături dative* $\left[Fe \underset{-\sigma+}{\overset{+\pi-}{=\!=}} C \underset{\sigma}{\overset{\pi}{\equiv}} \overline{N}\right]^-$ *Prima este o legătură monolobară σ între orbitalii hibrizi d^2sp^3 liberi ai ionului* Fe^{2+} (a se vedea și la paragraful 6.4) *și orbitalii hibrizi sp_x ai atomului de C din ionul* $|C\equiv N|^-$, *iar a doua este o legătură bilobară π între orbitalii d_{xy} sau d_{yz} ocupați ai Fe^{2+} și orbitalii liberi p_z sau p_y ai carbonului dacă se eliberează din legătura multiplă cu azotul (fig. 6.5.):*

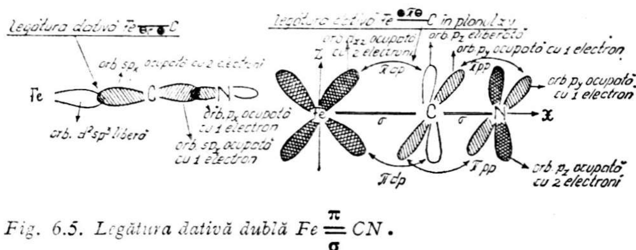


Fig. 6.5. Legătura dativă dublă $Fe \overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}} CN$.

Reprezentările de mai sus se bazează pe considerarea împreună a teoriei L.V., aplicată la complecși (hibridizarea și formarea de legături dative), și a teoriei electrostatice a cîmpului cristalin (scindarea orbitalilor). Conform teoriei orbitalilor moleculari nu se prevede necesitatea hibridizării orbitalilor de valență. Orientarea de exemplu octaedrică a valențelor este dată de orientarea lobilor orbitalilor d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$ ai stratului penultim și a orbitalilor s, p_x, p_y și p_z ai stratului ultim. Scindarea orbitalilor d_{xy}, d_{xz} și d_{yz} rezultă de la sine. Metoda permite a obține o reprezentare mai exactă a stereochimiei și a simetriei complecșilor. Cea mai completă metodă actuală este metoda cîmpului de liganzi (care se bazează pe metoda O.M. și teoria cîmpului cristalin).

Prima teorie privind legătura chimică în complecși a fost teoria electrostatică. Conform acestei teorii ionul complex se formează prin atracție electrostatică între ionul central și liganzi. Se calculează relativ ușor că stabilitatea maximă, prin cea mai mică energie potențială de interacțiune electrostatică, corespunde nu moleculei neutre ci unor complecși. Calculul are la bază atracția dintre ionii de semn contrar și respingerea dintre ionii de același semn, sarcina ionilor și mărimea lor. De ex., în cazul sistemelor AgI și $[AgI_2]^-$, pentru cel de-al doilea din ele, energia va avea doi termeni negativi corespunzînd atracției Ag-I și unul pozitiv corespunzînd respingerii I-I (pe care îi considerăm plasați la distanța maximă unul de celălalt, unghiul valențelor fiind deci 180°). Această energie are o valoare mai mică decît

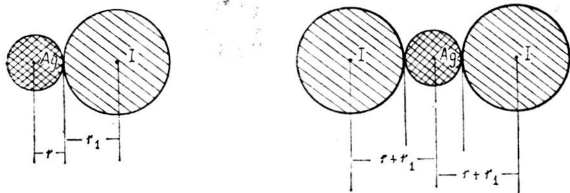


Fig. 6.6. Teoria electrostatică a formării complecșilor.

cea a sistemului AgI, avînd doi termeni negativi egali cu ai sistemului AgI și un termen pozitiv pe jumătate în valoare absolută față de aceștia, deoarece distanța dintre I-I este de două ori mai mare ca cea dintre Ag-I, sarcinile fiind egale. Energia sistemului $[AgI_2]^-$ este odată și jumătate mai mică decît a sistemului AgI. (Fig. 6.6).

Energia sistemului AgI este egală cu cîtul dintre produsul sarcinilor $(e \cdot e)$ și distanța dintre ele $(r + r_1)$ luat cu semn negativ: $E_1 = -\dfrac{e^2}{r + r_1}$. Energia de respingere dintre I-I va avea valoarea

$$E_2 = \frac{e^2}{(r + r_1) + (r + r_1)} = \frac{e^2}{2(r + r_1)}.$$

Energia totală $E = 2E_1 + E_2 = -1{,}5\dfrac{e^2}{r + r_1}$.

Pentru sistemul $[AgI_3]^{2-}$ se obține o energie mai mică decît pentru sistemul AgI, dar mai mare decît pentru sistemul $[AgI_2]^-$. În cazul unui număr de coordinație mai mare decît 5, energia sistemului capătă valori pozitive. Situația cea mai favorabilă este deci pentru numărul de coordinație 2. Se înțelege că în general pentru cationii de tipul Me^+ numărul de coordinație cel mai favorabil este 2.

Calcule analoage arată că pentru cationii de tipul Me^{2+}, cel mai favorabil număr de coordinație este 4, iar pentru cationii de tipul Me^{3+} este 6.

Raționamentul de formare prin atracție electrostatică a fost extins și în cazul liganzilor molecule neutre însă polare, respectiv amoniacul NH_3 *și apa* H_2O *(ele sînt atrase de către cation prin polul lor negativ). De menționat că respingerea dintre moleculele de* NH_3 *sau* H_2O *este apreciabil mai mică decît cea dintre anioni. O consecință a acestui fapt este existența ionilor* $[Me(H_2O)_6]^+$ *în care* Me^+ *este un metal alcalin, în timp ce ioni alcalini complecși de tipul* $[MeHalog._6]^{5-}$ *nu există. Molecula de* NH_3 *are un dipol mai mic ca molecula de* H_2O*, dar este mai deformabilă, dipolul total după polarizare fiind mai mare ca cel al apei. În consecință, cationii cu sarcina mică și volum mare (alcalini de ex.) vor lega mai puternic apa, iar cationii cu volum mic, mai polarizanți (ai metalelor de tranziție) vor lega mai puternic amoniacul.*

O altă teorie mai veche privind legătura chimică în complecși a fost teoria electronică inițială a legăturii dative (coordinative): ligandul este un donor, iar ionul central un acceptor de electroni. Se pun în comun cu ionul central, realizîndu-se legături simple, cîte o pereche de electroni neparticipanți, de către fiecare moleculă de ligand-donor. Procesul are loc datorită tendinței de a se realiza configurații electronice de gaz inert. În mulți complecși suma electronilor ionului central + electronii cedați de liganzi este egală cu numărul de electroni ai gazului inert imediat următor din sistemul periodic (de ex. în $[Co(NH)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[HgI_4]^{2-}$ etc.). Există însă de asemenea mulți ioni complecși în care această regulă nu mai este valabilă (ca de ex. în $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ etc.)

Mecanica cuantică a completat, a adîncit și a exprimat mai precis ideile acestor teorii elementare inițiale privind natura legăturilor chimice în ionii complecși.

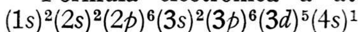
Unii ioni complecși se disociază în măsură destul de mare în ionii simpli componenți. Pentru acest fel de complecși este încă în uz termenul de complecși ionici, rămas din timpul elaborării teoriei electrostatice a formării complecșilor (a se vedea mai sus).

Momentul magnetic al ionului central este egal cu cel al ionului simplu din care provine, nu este modificat de liganzi. (A se vedea exemplele de mai jos). Pentru complecșii cu liganzii legați puternic, slab disociați, cu legături orientate în spațiu, este în uz numele de complecși covalenți (de penetrație), rămas de pe timpul elaborării teoriei electronice dative elementare a naturii legăturilor în complecși (a se vedea mai sus).

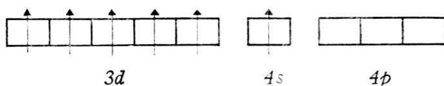
6.4. EXEMPLE DE IONI COMPLECȘI:

1) *Complecși ai cromului*

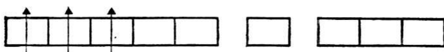
Formula electronică a atomului de crom:


$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^5(4s)^1$

Atomul crom, partea exterioară a învelișului:

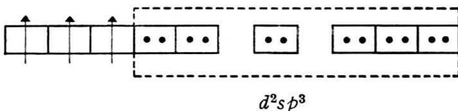


Ionul Cr^{3+}:



paramagnetic (datorită electronilor neparticipanți)

Ionul $[Cr(NH_3)6]^{3+}$:

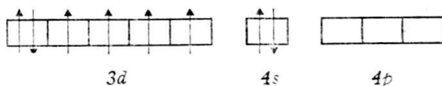


paramagnetic.

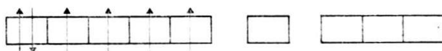
Cu cîte două puncte sînt trecuți electronii neparticipanți prin care se leagă liganzii NH_3.

2) *Complecși ai fierului*

Formula electronică a atomului de fier: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^6(4s)^2$. Partea exterioară a învelișului:

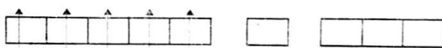


Ionul Fe^{2+}:



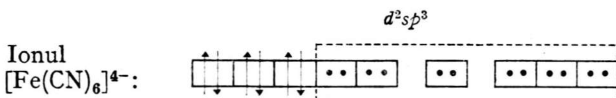
paramagnetic reducător.

Ionul Fe^{3+}:



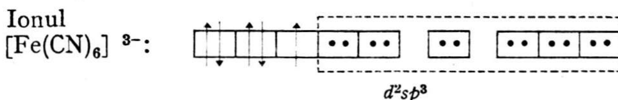
paramagnetic

Ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$:



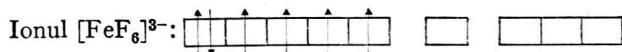
diamagnetic,

Ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$:



slab paramagnetic, oxidant,

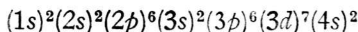
Ionul $[FeF_6]^{3-}$:



paramagnetic, cîmpul slab al ligandului F^- nu scindează orbitalii *d*. Se consideră că cei șase liganzi sînt legați prin forțe electrostatice. *; hibridizarea nu se produce.

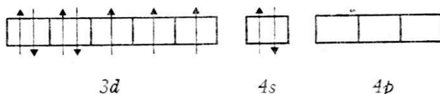
3) *Complecși ai cobaltului*

Formula electronică a atomului de cobalt:

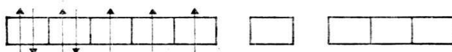


$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^7(4s)^2$

Partea exterioară a învelișului:

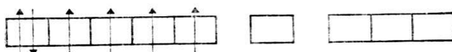


Ionul Co^{2+}:



paramagnetic

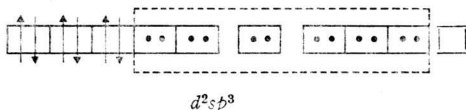
Ionul Co^{3+}:



nu există, fiind nestabil se reduce

invers ca la fier

Ionul $[CoCN_6]^{4-}$:



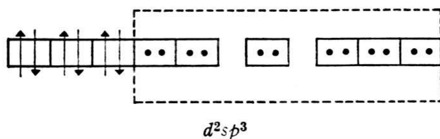
paramagnetic, instabil, pierde ușor electronul de pe orbitalul din substratul 4*d*, se oxidează foarte ușor.

invers ca la fier

---

* *Liganzii în ordinea capacității crescînde de scindare*: I^-, Cl^-, F^-, OH^-, H_2O, NH_3, NO_2^-, CN^-. Influența maximă o au liganzii care sînt concomitent și ioni și dipoli.

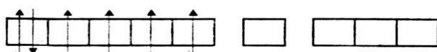
Ionul $[Co(CN)_6]^{3-}$ și $[Co(NH_3)_6]^{3+}$:



diamagnetici foarte stabili

} invers ca la fier

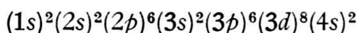
Ionul $[CoF_6]^{3-}$:



paramagnetic, se consideră că liganzii sînt legați electrostatic.

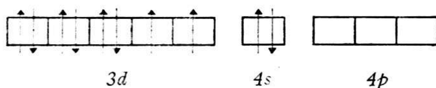
4) *Complecși ai nichelului*

Formula electronică a atomului de nichel:



$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^8(4s)^2$

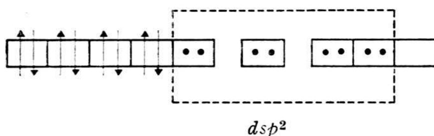
Partea exterioară a învelișului:



Ionul Ni^{2+}:



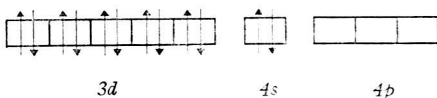
Ionul $[Ni(CN)_4]^{2-}$:



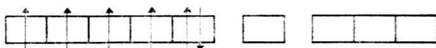
configurația este plan-pătratică

5) *Complecşi ai zincului*

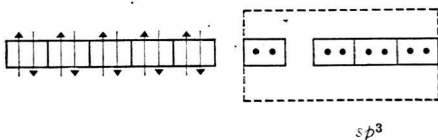
Formula electronică a atomului de zinc (partea exterioară a învelişului): $(3d)^{10}$ $(4s)^2$:



Ionul Zn^{2+}:



Ionul $[Zn(CN)_4]^{2-}$ şi $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$:



configuraţia este tetraedrică.

6.5. CAPACITATEA ELEMENTELOR DE A FORMA COMBINAŢII COMPLEXE

Elementele din perioada a II-a pot avea complecşi cu structură exclusiv tetraedrică, corespunzînd unei hibridizări sp^3.

Exemple:

$[Be(NH_3)_4]^{2+}$	$[BF_4]^-$	$[NH_4]^+$
ionul tetraminoberiliu	*ionul tetrafluoroborat*	*ionul amoniu*





La elementele din perioada a III-a apar și orbitali 4*d* (liberi). *Este posibilă o hibridizare spd*. De pildă în compușii:

PF_5	SF_6	$[PCl_6]^-$	$[SiF_6]^{2-}$
pentafluorură de fosfor	*hexafluorură de sulf*	*ionul hexacloro-fosforic*	*ionul hexafluoro-silicic.*

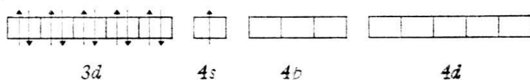
Diferența de energie între orbitalii 3*d* și orbitalii 3*s* și 3*p* este totuși destul de mare. De aceea în mod obișnuit la formarea legăturilor participă numai orbitalii 3*s* și 3*p*.

Dorim să ne referim aici pe scurt și la însemnătatea factorului steric în formarea combinațiilor chimice. Este vorba despre raportul dintre mărimea razei ionului central și raza ligandului. Dacă acest raport are o valoare pînă la 0,22, *nu se pot coordina decît patru liganzi în jurul ionului central, ei trebuind să se atingă cu acesta* (v. și 7.4.1.). *Structura este tetraedrică. Dacă valoarea raportului este mai mare decît* 0,22 (adică dacă liganzii au raza mai mică) *se pot coordina șase liganzi în jurul ionului central. Structura este octaedrică. De exemplu, ionul* $[SiF_6]^{2-}$ *se cunoaște și este foarte stabil, în schimb un ion* $[SiCl_6]^{2-}$ *nu se poate forma. Nu poate exista decît compusul* $SiCl_4$*, deoarece raza ionului* Cl^- *este mult mai mare decît raza ionului* F^-.

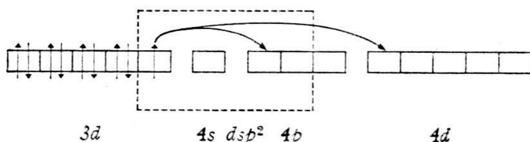
La o serie de elemente din perioadele mari, începînd de la perioada a IV-a, ne referim aici la *elementele tranziționale — există orbitali d ai stratului penultim,* în curs de ocupare cu electroni (3*d*, 4*d*, 5*d*). *Acești orbitali* $(n-1)d$ *au aproape aceeași energie ca și orbitalii s* și *p ai stratului ultim (ns și np), ceea ce face ca să se producă ușor o hibridizare dsp. Hibridizarea de tipul* d^2sp^3, *octaedrică, este des întîlnită în cazul elementelor din perioadele mari. Ea are loc*, după cum s-a menționat, *cînd numărul de electroni de pe substratul* $(n-1)$ *d* al ionului central *este de cel mult 6—7.*

Configurația plană (respectiv plan-pătratică), corespunzînd hibridizării dsp^2, *este normală ionilor care au opt electroni* $(n-1)d$. *(de ex.* Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}), *sau nouă electroni* $(n-1)d$, *care au astfel un electron*

impar (Cu^{2+}, Ag^{2+}, Co^{2+}). Cu^{2+} *de ex. are nouă electroni pe substratul* **3d**. *Unul din aceştia trece pe subnivelul* *4p* sau *4d, ambele neocupate, după care se produce aceeași hibridizare* dsp^2. Bilanțul dintre degajarea de energie la formarea a 4 legături hibride *dsp* minus consumul de energie pentru ridicarea electronului *3d* pe substratul *4p* sau *4d*, este mai favorabil decît cel corespunzător degajării de energie în formarea a patru legături hibride sp^3:



Configurația electronică a atomului de cupru $(3d)^{10}$ $(4s)^1$:



Configurația electronică a ionului Cu^{2+}: $(3d)^9$

Configurația tetraedrică, corespunzînd hibridizării sp^3, *se întîlnește de exemplu la ionul* Zn^{2+} (după cum s-a arătat), ***apoi la toate elementele de după zinc din perioada a IV-a care au nivelul*** $(n-1)d$ ***complet ocupat cu electroni, apoi la ionii*** Cu^+, Au^+, Hg^{2+} ș.a. *Ionul* $[Cu(CN)_4]^{3-}$ de exemplu *are configurație tetraedrică ca și ionul* $[Zn(CN)_4]^{2-}$.

Existența unor combinații hexacoordinate pentru elemente cu substratul penultim d complet ocupat cu electroni, cum este cazul ionilor $[Zn\ en_3]^{2+}$, *conduce la nevoia de a considera că sînt utilizați și orbitalii d ai ultimului strat* al ionului central.

Tendința cea mai mare de a forma combinații complexe o au elementele tranziționale din grupa a VIII-*a secundară a sistemului periodic (respectiv grupele VIIIb,*

IXb și Xb) și cele imediat apropiate de ele, respectiv grupa VIIb și grupele Ib și IIb.

Tendința cea mai mică de a forma complecși o au elementele din grupele principale Ia și II a.

6.6. CARBONILI METALICI

Sînt complecși ce rezultă din combinarea directă a unor metale cu oxidul de carbon CO. Între CO și metal legătura este dublă ca în anionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$:

$$Me \underset{-\sigma+}{\overset{+\pi-}{=\!=}} C{=}\overline{O}|.$$ *Metalul are starea de oxidare zero.*

Menționăm astfel: pentacarbonilul de fier $(FeCO)_5$ de structură bipiramidă-trigonală. Cei opt electroni exteriori ai atomului de fier $(3d)^6(4s)^2$ *se grupează pe patru din cei cinci orbitali d, concomitent producîndu-se o hibridizare dsp^3. Pe cei cinci orbitali dsp^3 lipsiți de electroni se realizează cinci legături σ cu cinci liganzi CO. La acestea se adaogă cîte o legătură π retrodonoare de la Fe la C.*

Alți carbonili pe care îi mai menționăm *sînt: octacarbonilul de cobalt* $[Co(CO)_4]_2$ *(cobaltul are un electron în plus față de fier, de aceea structura sa e dimeră* și leagă numai patru grupe CO, hibridizarea este sp^3*), tetracarbonilul de nichel $Ni(CO)_4$ (nichelul are doi electroni mai mult decît fierul,* îi rămîne numai un orbital *s* și trei orbitali *p* liberi, disponibili, *configurația este tetraedrică) și hexacarbonilul de crom $Cr(CO)_6$ (atomul de crom are șase electroni exteriori* ce se grupează pe trei din orbitalii 3*d*, *concomitent producîndu-se* o hibridizare d^2sp^3). *Bineînțeles în afară de acești cîțiva carbonili menționați mai există o serie de alți carbonili.*

6.7. COMBINAȚII COMPLEXE CU HIDROCARBURI NESATURATE SAU AROMATICE

Prin reacția dintre $PtCl_2$ (obținută din $PtCl_4$ redusă cu alcool), *KCl și etilenă, rezultă combinația complexă $K[PtCl_3(C_2H_4)]$. Se admite că cei doi electroni π ai*

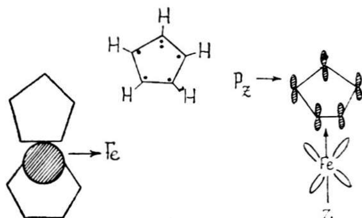


Fig. 6.7. Ferrocenul.

dublei legături ai $H_2C = CH_2$ formează o legătură dativă σ cu un orbital neocupat cu electroni ai metalului, în același timp avînd loc și o donare inversă de la metal la ligand, formîndu-se o legătură π prin **2** *electroni ai metalului aflați într-un orbital d ce se întrepătrund cu orbitalul de antilegătură π^* al etilenei.*

O combinație complexă de tip aparte (c o m p l e x s a n d v i c i) este f e r r o c e n u l, respectiv diciclopentandienil-fierul: $(C_5H_5)_2Fe^{II}$ (doi anioni ciclopentandienil monovalenți legați de cationul Fe^{2+}). *Molecula* aceasta complexă *se formează prin producerea de legături dative între orbitalii p_z ai atomilor de carbon ce alcătuiesc cele două cicluri* C_5H_5, *ocupați cu electroni, și orbitalii d_{xz} și d_{yz} liberi ai fierului, Fiecare anion ciclopentandienil formează cinci orbitali moleculari extinși ce se ocupă cu șase electroni (cinci ai atomilor de carbon + unul anionic). Se ocupă cu electroni primii trei orbitali moleculari. Se formează apoi o legătură dativă a acestora cu orbitalii Fe^{2+} neocupați cu electroni d_{xz}* și d_{yz} (fig. 6.7).

7. STAREA CRISTALINĂ

7.1. GENERALITĂȚI. SISTEME CRISTALINE

În stare solidă substanțele se prezintă în mod normal sub formă de *c r i s t a l e*, *care sînt* *p o l i e d r e* *mărginite prin fețe plane, ce se întretaie în muchii, care se întîlnesc în colțuri.*

Unele substanțe cum sînt *sticlele și rășinile sînt „amorfe"* (fără formă). *Structura lor este dezordonată*, asemănătoare parțial cu cea a lichidelor, dar particulele alcătuitoare nu au aceeași libertate de mișcare ca în lichide, comportîndu-se ca lichide foarte vîscoase.

Caracteristic pentru substanțele cristaline este *p u n c t u l d e t o p i r e* *perfect determinat și constant, în timp ce substanțele amorfe au un interval larg de topire.*

Cristalele se pot obține fie din topituri, fie din soluții concentrate, prin răcire, ori din soluție prin evaporarea solventului. Se formează uneori cristale și direct din stare de vapori, prin condensare pe suprafețe reci (sublimare). În toate cazurile cristalizarea începe și apoi se dezvoltă în diferite puncte ale lichidului, numite centre de cristalizare.

Starea ordonată, proprie cristalelor, este determinată de forțele de atracție dintre particule (molecule, atomi, ioni), *care pot fi: forțe van der Waals, legături de hidrogen, covalențe, legături metalice, forțe electrostatice* (ionice).

Forma cristalelor (habitusul) poate varia după condițiile în care a avut loc cristalizarea, unele fețe dezvoltîndu-se mai mult decît altele. *Ceea ce este caracteristic și constant pentru fiecare specie cristalină este valoarea unghiului dintre fețe. Măsurarea unghiurilor dintre fețele unui cristal*, ce se face cu goniometre spe-

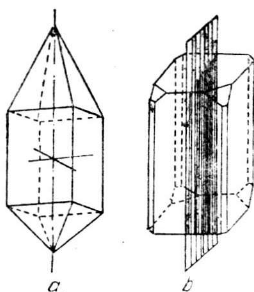


Fig. 7.1. Un cristal cu centru de simetrie (a) și un cristal cu plan de simetrie (b).

ciale, *este una din operațiile principale ale științei* despre cristale *numită cristalografie.*

Simetria cristalelor se stabilește prin operații de simetrie. Aceasta constă din mișcarea reală, sau doar închipuită, a ***cristalelor, în spațiu, în jurul unui centru, unor plane, sau unor axe de simetrie.*** Centrul de simetrie este un punct în interiorul cristalului, față de care toate fețele, unghiurile și colțurile sînt simetrice (fig. 7.1; a). Planul de simetrie împarte cristalul în două jumătăți, astfel încît una din jumătăți să coincidă cu imaginea ei în oglindă (fig. 7.1; b). ***În ceea ce privește axele de simetrie, pot exista axe binare, ternare, cuaternare sau senare,*** pentru care, în cursul unei rotații de 360°, o față (muchie etc.) revine într-o poziție echivalentă cu cea inițială, de două, patru sau șase ori, adică după o rotație de respectiv 180°, 120°, 90° sau 60° (fig. 7.2). Luînd în considerare restricțiile impuse de faptul că operațiile de simetrie privind grupările locale de particule din jurul punctelor (nodurile rețelei, v. în conti-

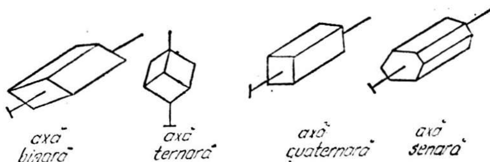


Fig. 7.2. Axe de simetrie.

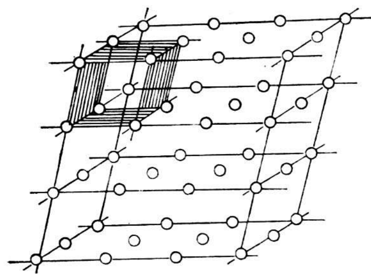


Fig. 7.3. Reprezentarea schematică a unei rețele cristaline.

nuare despre rețele) trebuie să fie o operație de simetrie și pentru aranjamentul complet al rețelei (de pildă o axă de ordinul cinci este incompatibilă cu structura reticulară), *numărul total de combinații posibile ale diferitelor elemente de simetrie (centre, axe, planuri) este de 32. Aceste combinații se numesc clase de simetrie. La rîndul lor clasele de simetrie se grupează în șapte sisteme cristaline.*

Cristalul este o construcție regulată formată dintr-o succesiune de planuri alcătuite din puncte (noduri), în care se află particulele componente ale cristalului (molecule, atomi, ioni). Un astfel de edificiu se numește ***rețea cristalină*** (fig. 7.3). *Porțiunea cea mai mică din rețea, care prin repetare în cele trei dimensiuni ale spațiului generează rețeaua cristalină, se numește* ***celulă elementară*** (fig. 7.4). *O celulă elementară este perfect definită dacă se cunosc* ***constantele rețelei****: lungimile celor trei muchii a, b, c, ale*

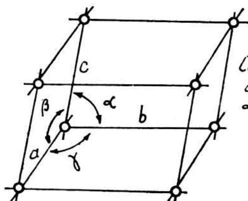


Fig. 7.4. Celula elementară.

ei, unghiurile dintre muchii (fețe), α, β, γ, *felul, numărul și poziția particulelor ce o compun (molecule, atomi, ioni). Muchiile prelungite reprezintă axele cristalografice (a — axa ox, b — axa oy, c — axa oz).*

Un plan reticular, sau o față de cristal sînt perfect definite prin „interceptele“ cu cele trei axe cristalografice (respectiv prin trei puncte). *Aceste intercepte sînt multipli întregi ai parametrilor a, b, c, respectiv ma, na, pc. Rapoartele* $\frac{1}{m} = h$, $\frac{1}{n} = k$; $\frac{1}{p} = l$ *sînt indicii propuși de Miller pentru definirea planurilor reticulare.* Să definim de pildă în celula elementară din fig. 7.4 planul reticular ce trece prin nodurile dela capetele segmentelor *a, b* și *c* (este vorba despre o față de piramidă). Avem $m = 1$, $n = 1$, $p = 1$, de unde $h = \frac{1}{l}$, $k = \frac{1}{1}$, $l = \frac{1}{1}$, ceea ce se scrie (111). Fața celulei aflate înspre noi are $m = 1$, $n = \infty$, $p = \infty$, adică indicii (100).

Cele șapte sisteme cristaline sînt redate în fig. 7.5.

1) *Sistemul triclinic.* Dacă nu există simetrie, sau există doar un centru de simetrie, cristalul este triclinic. Unghiurile dintre axele cristalografice sînt neegale între ele și diferite de 90°: $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$, iar muchiile sînt neegale între ele: $a \neq b \neq c$. Exemple: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $K_2Cr_2O_7$.

2) *Sistemul monoclinic.* Are un singur plan de simetrie sau o singură axă de rotație binară. Aceasta cere ca una din axele cristalului (axa *b*) să fie perpendiculară pe planul de simetrie, sau paralelă cu axa binară. Muchiile *a* și *c* trebuie să fie situate într-un plan perpendicular pe *b*, dar ele pot forma un unghi arbitrar. Deci $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$ și $a \neq b \neq c$. Exemple: sulful monoclinic, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (ghips), $Na_2B_4O_7$ (borax).

3) *Sistemul rombic (ortorombic).* Două planuri de simetrie perpendiculare, sau trei axe de rotație binare, fac cristalul ortorombic. Celula are trei axe cristalografice perpendiculare, $\alpha = \gamma = \beta = 90°$, cu toate muchiile diferite $a \neq b \neq c$. Exemple: sulful rombic, KNO_3, K_2SO_4, $BaSO_4$.

4) *Sistemul hexagonal*. O axă de rotație ternară sau senară face cristalul hexagonal. Celula are patru axe cristalografice, din care trei la unghiuri de 120° (respectiv 60°), în același plan, iar a patra perpendiculară pe acest plan, paralelă cu axa ternară sau senară $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 120°$. Muchiile aflate pe axele coplanare sînt egale $a = a = a$, iar cea de pe axa a patra

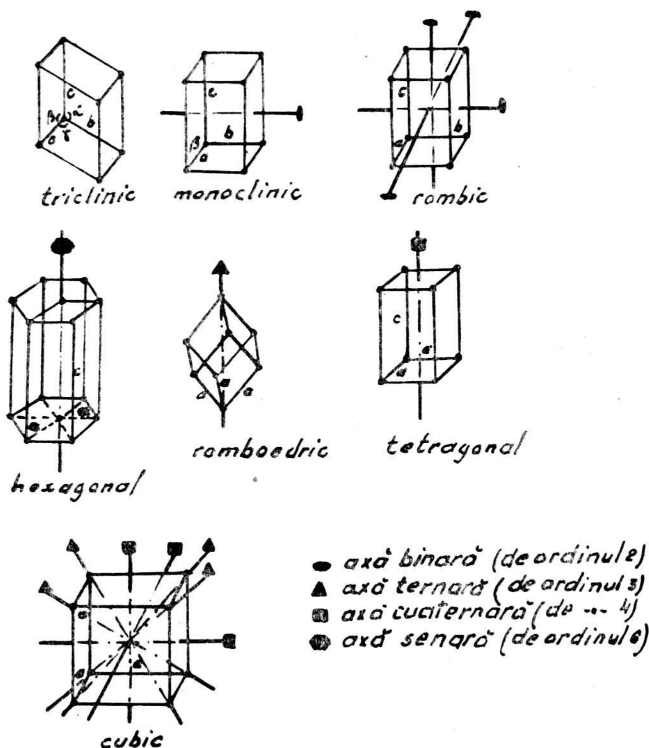


Fig. 7.5. Cele 7 sisteme cristaline.

(respectiv *c*) este diferită. Exemple: Mg, Zn, SiO_2 (cuarţ), HgS (cinabru).

5) *Sistemul romboedric.* Derivă din cel hexagonal şi de fapt nu satisface restricţiile de simetrie menţionate, ca celelalte şase sisteme. Muchiile sînt egale între ele $a = b = c$, iar unghiurile sînt diferite de 90°: $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$. Are o axă de rotaţie ternară. Exemple: $CaCO_3$(calcita), $NaNO_3$.

6) *Sistemul tetragonal (patratic).* O axă de rotaţie cuaternară face cristalul tetragonal. Axa cuaternară este paralelă cu muchia *c*. Celula are trei axe perpendiculare cu două muchii egale şi una diferită, adică $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ şi $a = b \neq c$. Exemple: TiO_2 (rutil), SnO_2.

7) *Sistemul cubic.* Cristalele cubice au patru axe de rotaţie ternare, trei axe binare şi trei axe cuaternare. Celula are cele trei axe cristalografice perpendiculare între ele (paralele cu axele binare şi cuaternare) şi muchiile egale, adică $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ şi $a = b = c$. Exemple: diamantul, Au, Ag, NaCl, CaF_2, $ZnSO_4$.

7.2. STRUCTURI COMPACTE

Necunoscîndu-se forma reală a atomilor, se admite că atomii şi ionii monoatomici *sînt de formă sferică. Particulele care se atrag prin forţe neorientate (legături ionice* — electrostatice —, *legături metalice, forţe van der Waals), tind să se aranjeze astfel încît să ocupe cît mai complet spaţiul disponibil, adică să dea naştere unei structuri compacte ce corespunde unei energii minime. Reţeaua cristalină va rezulta din această tendinţă generală, asociată în cazul compuşilor ionici cu* datele particulare ale acestora şi anume: *numărul relativ al ionilor de diferite feluri, raportul dintre razele lor, polarizabilitatea* ionilor, *iar în cazul unor ioni complecşi, şi forma lor. În cazul reţelelor moleculare un rol important îl are forma moleculelor care nu este sferică.*

Aranjări compacte de sfere (bile) egale

Pentru a înțelege aranjarea particulelor și așezarea reciprocă a unora față de celelalte *să ne imaginăm un strat de bile egale* puse pe o masă și aranjate în așa fel ca să se atingă între ele (fig. 7.6). *Aranjarea cea mai compactă este cea din fig. 7.6 dreapta (b), în care bilele din diferitele rînduri nu sînt așezate față în față ci în dreptul intervalelor. A rezultat o rețea plană în care fiecare bilă este înconjurată și se atinge cu alte șase bile, între bile fiind goluri de formă* aproximativ *triunghiulară. Dacă considerăm acum un al doilea strat de bile egale așezat peste cel dintîi, pentru a avea structura cea mai compactă bilele vor trebui plasate în golurile stratului inferior.* Stratul acesta va avea bilele astfel aranjate, încît fiecare să ocupe cîte un gol triunghiular. *Se constată,* după cum se vede în fig. 7.7, *că jumătate din golurile triunghiulare ale stratului 1 au rămas neacoperite. Pentru un al treilea strat suprapus există două posibilități:* a) *Situația în care bilele sînt așezate în golurile stratului* 2 *aflate deasupra bilelor din stratul* 1. (fig. 7.8 stînga (a), stratul al 3-lea este notat 1′). *Rețeaua în acest caz se numește h e x a g o n a l ă.* b) *Situația în*

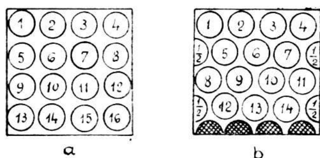


Fig. 7.6. Două aranjamente de sfere egale în carouri egale. Aranjamentul b *este cel mai compact, suplimentul în raport de* a *a fost hașurat.*

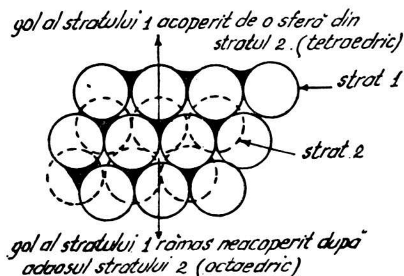


Fig. 7.7. Două straturi de sfere egale, aranjate compact.

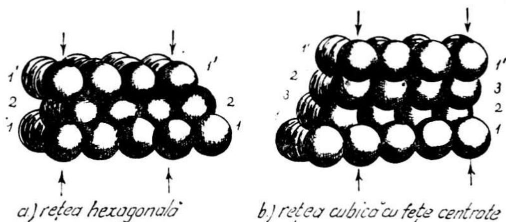


Fig. 7.8. Trei straturi de sfere egale aranjate compact.

care bilele stratului al treilea sînt așezate în golurile stratului **2** *aflate deasupra golurilor rămase neocupate ale stratului* **1**. (Fig. 7.8 dreapta (b), stratul al treilea este notat **3**. Un al patrulea strat este notat **1'**). *Rețeaua în acest caz se numește cubică cu fețe centrate.*

În fig. 7.9 este redată o celulă elementară pentru aranjamentul cubic cu fețe centrate. În dreapta se poate

coordonate considerind $a=1$:
$1(x=0;\ y=0;\ z=0)$ sau $1(0,0,0)$
$2(x=\frac{1}{2};\ y=0;\ z=\frac{1}{2})$ -- $2(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$
$3(x=0;\ y=\frac{1}{2};\ z=\frac{1}{2})$ -- $3(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
$4(x=\frac{1}{2};\ y=\frac{1}{2};\ z=0)$ -- $4(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$

Fig. 7.9. Celula elementară (unitate structurală) pentru aranjamentul cubic cu fețe centrate. Particula 1 este situată la originea axelor de coordonate, particula 2 în planul oxz, particula 2 în planul oyz, iar particula 4 în planul oxy.

vedea așezarea particulelor în celula elementară. În stînga și în centru se pot vedea planurile *oxz*, *oxy*, *oyz* și coordonatele particulelor, considerînd latura cubului $a = 1$. Particula 1 este situată la originea axelor de coordonate, particula 2 în planul *oxz*, particula 3 în planul *oyz*, iar particula 4 în planul *oxy*. *În rețeaua cubică cu fețe centrate și în rețeaua hexagonală, compactitatea este maximă, bilele umplu* **74%** *din volumul cristalului. Fiecare bilă este înconjurată și se atinge cu alte 12 bile.* Orice alte rețele sînt mai puțin compacte. *O ilustrare a rețelei hexagonale, comparativ cu rețeaua cubică cu fețe centrate este redată în fig. 7.10. În fig. 7.11 este redată o celulă elementară pentru aranjamentul cubic centrat intern.* Particula 1 este așezată în originea axelor de coordonate, iar particula 2 în centrul cubului.

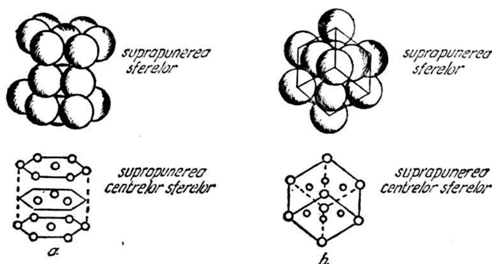
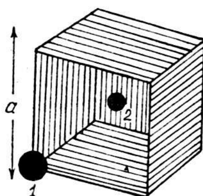


Fig. 7.10. Rețea hexagonală (a) *și rețeaua cubică cu fețe centrate.* (b)



coordonate considerînd $a = 1$: $1(0,0,0)$; $2\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

Fig. 7.11. Celula elementară pentru aranjamentul cub centrat intern. Particula 1 este situată în originea axelor de coordonate, iar particula 2 în centrul cubului.

7.3. DETERMINAREA DISTANȚEI DINTRE ATOMI

*Difracția * razelor X în cristale face posibilă determinarea distanței dintre planurile rețelei (constanta rețelei)*, respectiv a *distanței dintre particulele ce alcătuiesc rețeaua.*

Dacă considerăm (fig. 7.12), razele paralele R_1 și R_2, reflectate de două planuri paralele de particule, observăm că la ieșirile din cristal fazele lor nu mai coincid, căci R_2 a parcurs un drum mai lung decît R_2, cu distanța ABC. Între cele două raze se produce interferență. Pe o placă fotografică apare o pată (adică este influențată de raze) numai dacă diferența de drum ABC este egală cu un număr întreg n de lungimi de undă λ a razelor X (s-a produs un maxim). În caz contrar cele două raze se sting (s-a produs un minim de interferență).

---

* *Difracția este fenomenul care se produce cînd un fascicul de lumină trece printr-un orificiu sau printr-o fantă îngustă*, ori printr-un grup de fante înguste și apropiate (rețea de difracție) *și care apare ca o ocolire a marginii obstacolului de către lumină.* Pe un ecran plasat ceva mai departe, după ce lumina a fost difractată, la limita de separație dintre zona luminată și cea de umbră, apar benzi luminoase și întunecoase, alternative, numite franje de difracție. Fenomenul este rezultatul interferenței undelor luminoase propagate sferic ce pornesc din diferitele puncte ale frontului de undă limitat de fante. Rețelele de difracție se obțin prin gravarea pe o placă de sticlă a unor rețele de linii paralele fine. Porțiunile înguste, nezgîriate sînt transparente (fante). Lumina are lungimi de undă mari, lungimea de undă a razelor X este de ordinul angströmilor. O rețea de difracție de sticlă nu are fante suficient de înguste pentru a se produce difracția razelor X. Atomii, moleculele sau ionii, dispuși regulat în cristale, la distanțe foarte mici, pot constitui o adevărată rețea de difracție pentru razele X (de unde și numele de rețea cristalină (v. fig. 7.12). Cînd un fascicol de raze X cade pe un cristal, fiecare particulă a rețelei cristaline devine un centru de oscilații din care pornesc unde X sferice.

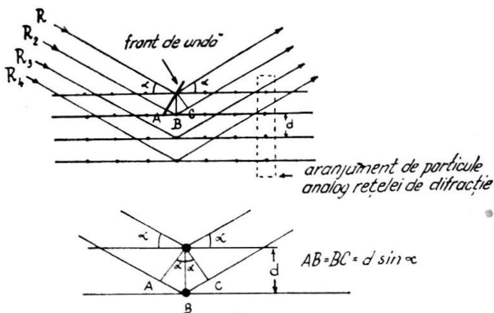


Fig. 7.12. Difracția razelor X în cristale.

Folosind raze X monocromatice, de lungime de undă cunoscută, în funcție de unghiul α al razelor cu fața cristalului, care se poate măsura, putem obține distanța d dintre două planuri de atomi ale rețelei cristaline (respectiv dintre atomi) *.

Lungimea de undă λ a razelor X s-a stabilit pentru prima dată cu ajutorul rețelei cristaline a clorurii de sodiu NaCl. Din forma cristalină aparentă s-a admis că ionii de clor și de sodiu sînt plasați alternat, în colțurile unor cuburi, care prin însumare formează rețeaua. O moleculă gram de NaCl are 58,44 g. Densitatea fiind 2,164 g/cm³, înseamnă că molecula-gram ocupă volumul V = greutate/densitate = 58,44/2,164 = = 27,01 cm³. O moleculă gram are în total $N = 6 \cdot 10^{23}$ ioni de Na^+ și tot atîția ioni de Cl^-. ($N = 6 \cdot 10^{23}$ este numărul lui Avogadro), deci în total $2 \cdot 6 \cdot 10^{23}$ ioni. Dacă V este volumul unei molecule-gram, volumul

* Din figură (fig. 7.12 jos) se vede că $AB = BC = d \sin \alpha$ (d fiind distanța dintre două planuri ale rețelei, respectiv dintre doi atomi). Se produce deci intensificarea luminii numai atunci cînd $AB + BC = ABC = \boxed{n\lambda = 2\, d \sin \alpha}$ (relația lui Bragg). Cu ajutorul acestei relații cunoscînd lungimea de undă λ a razelor X, se poate afla d distanța dintre atomi.

unui cub ce înconjoară un ion (considerînd ionul de Cl^- și de Na^+ egali) este $= \frac{V}{2 \cdot 6 \cdot 10^{23}} = \frac{27,01}{2 \cdot 6 \cdot 10^{23}}$.
De unde latura cubului l este:

$$l = \sqrt[3]{\frac{V}{2 \cdot N}} = \sqrt{\frac{27,01}{2 \cdot 6 \cdot 10^{23}}} = 2,8 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} = 2,8\ \text{Å},$$

ceea ce corespunde diametrului sferei ce reprezintă ionul de mărime medie clor — sodiu, sau suma raza ionului Cl^- + raza ionului Na^+, adică distanța dintre două particule, respectiv *d. Cu ajutorul mărimii d stabilită pe această bază, măsurînd unghiul α, se poate obține* λ.

7.4. TIPURI DE REȚELE CRISTALINE

7.4.1. REȚELE IONICE SIMPLE

Rețeaua clorurii de sodiu NaCl. Una din rețelele cele mai simple este cea a clorurii de sodiu, *ce cristalizează în sistemul cubic* (fig. 7.13). Ionii de Cl^- și de Na^+ sînt reținuți în rețea prin atracție electrostatică. Distanța dintre centrul unui ion de Na^+ și centrul unui ion de Cl^- este jumătatea laturii cubului $a/2 = 2,81$ Å.

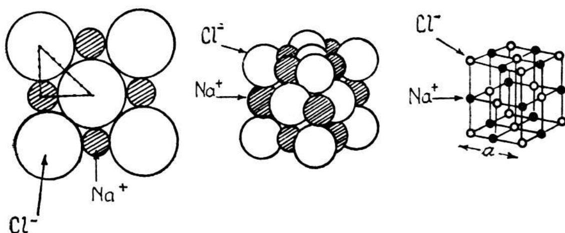


Fig. 7.13. Rețeaua clorurii de sodiu, NaCl.

Toate halogenurile metalelor alcaline, cu excepția bromurii și iodurii de cesiu, sînt de același tip cu cea a clorurii de sodiu. Rețele de același tip dau AgF, AgCl, AgBr, apoi unii oxizi și unele sulfuri de metale bivalente ca MgO, CaS, PbS. Toate aceste substanțe au formula generală AB.

Rețeaua iodurii de cesiu CsI (și a bromurii de cesiu) este cubică centrată intern (fig. 7.14). Distanța dintre doi ioni diferiți este egală cu jumătatea diagonalei spațiale a cubului, deci $\sqrt{3} \cdot a/2$.

Rețeaua fluorurii de calciu (fluorită) CaF_2, este redată în fig. 7.15. Rețele de același tip, AB_2, mai formează MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2, ZnF_2, apoi CeO_2, ZrO_2, ThO_2, UO_2 ș.a.

Un tip diferit de rețea pentru compușii AB_2 *formează rutilul* TiO_2 *(fig. 7.16)*, apoi GeO_2, SnO_2, PbO_2, MnO_2, RuO_2 etc.

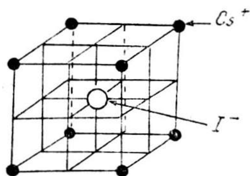


Fig. 7.14. Rețeaua iodurii de cesiu, CsI.

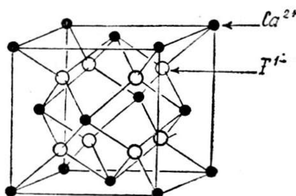


Fig. 7.15. Rețeaua fluoritei, CaF_2.

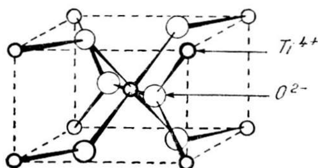


Fig. 7.16. Rețeaua rutilului, bioxid de titan, TiO_2.

NUMERE DE COORDINAȚIE

Prin număr de coordinație se înțelege numărul de particule din jurul (imediat al) unei particule, într-o rețea (sau într-un ion complex ori chiar într-o moleculă).

Numărul de coordinație al ionului Na^+ în rețeaua NaCl este 6 și tot 6 este numărul de coordinație al ionului Cl^-. Fiecare ion de Cl^- este înconjurat de șase ioni de Na^+ și invers, fiecare ion de Na^+ este înconjurat de șase ioni Cl^-. *Fiecare ion de un fel se află în centrul unui octaedru ale cărui șase colțuri sînt ocupate de ioni de semn contrar.*

În rețeaua CsI numărul de coordinație al ionilor Cs^+ și I^- este 8. Fiecare din acești ioni este înconjurat de un cub de ioni de semn contrar.

În rețeaua CaF_2, fiecare ion de *F^- este înconjurat de patru ioni de Ca^{2+} așezați în colțurile unui tetraedru și fiecare ion de Ca^{2+} este înconjurat de opt ioni de F^- așezați în colțurile unui cub.*

În rețeaua TiO_2, titanul are numărul de coordinație 6, fiind înconjurat de un octaedru de șase atomi de oxigen, *iar oxigenul are numărul de coordinație 3,* cei trei atomi de titan fiind plasați triunghiular, într-un plan, în jurul oxigenului.

Noțiunea de număr de coordinație este o noțiune pur geometrică. Ea nu include nici o implicație în ceea ce privește natura forțelor de legătură între particule.

ARANJAMENTE DE SFERE INEGALE

Compușii ionici menționați sînt aranjamente de sfere inegale. Se înțelege ușor și *s-a putut vedea că tipul rețelei este determinat de raza cationului și de raza anionului.*

În rețeaua clorurii de sodiu raportul $\frac{\text{raza cationului}}{\text{raza anionului}} = 0{,}52$. În rețeaua iodurii de cesiu $\frac{\text{raza cationului}}{\text{raza anionului}} = 0{,}78$. *Condiția ca o rețea ionică să fie stabilă este ca ionii de semn contrar să se atingă între ei. În rețeaua NaCl*

(fig. 7.13), ionii Cl^- fiind mai mari vin în contact unii cu alții și formează oarecum o rețea separată (cuburi cu fețe centrate), *ionii Na^+ mult mai mici sînt plasați în golurile rețelei și au contact numai cu ionii Cl^-.*

Calculul geometric arată că de pildă numărul de coordinație 3 este posibil numai cînd $\frac{\text{raza cationului}}{\text{raza anionului}}$ se află între limitele 0,155—0,225. Pentru alte situații avem:

număr de coordinație	2	3	4	6	8
structura	liniară	triunghiulară	tetraedrică	octaedrică	cubică
$\frac{\text{raza cationului}}{\text{raza anionului}}$	sub 0,155	0,155—0,225	0,225—0,414	0,414—0,732	peste 0,732

Dacă $\frac{\text{raza cationului}}{\text{raza anionului}} = 1$, structura este compactă.

Situația de mai sus concordă în general cu datele experimentale numai în cazul cînd ionii nu sînt deformabili (polarizabili), în acest caz legătura fiind pur electrostatică (fără întrepătrundere parțială a orbitalilor ionilor vecini). Dacă legăturile au un caracter parțial covalent, structurile diferă, covalențele fiind orientate în spațiu (legăturile sînt rigide).

Dovada existenței ionilor în cristale s-a putut face cu ajutorul diagramelor Fourier, pe baza densității norului electronic. Diagramele au curbe de izodensitate electronică, (analoage curbelor de nivel din topografie). S-a stabilit astfel că în rețeaua NaCl, în jurul nucleului de Na^+, gravitează 10 electroni, iar în jurul nucleului de Cl^- gravitează 18 electroni.

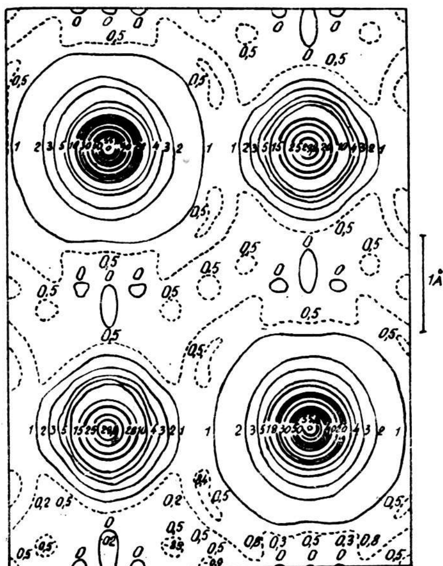


Fig. 7.17. Diagrama Fourier a cristalului de NaCl.

În spațiul dintre ionii de Na^+ și de Cl^- densitatea electronică ajunge să fie zero (fig. 7.17).

RAZE IONICE

Cunoscînd raza unui ion și structura geometrică a celulei elementare, este ușor a se calcula raza celuilalt ion. Inițial s-au calculat razele ionilor F^- și O^{2-}, pe baza unor măsurători de refracție a luminii. Avînd pentru F^- raza = 1,36 Å, pe baza distanței interatomice dintre ionii Na^+ și F^- în NaF = 2,31 Å, s-a putut obține raza Na^+ = 0,95 Å. Cunoscînd raza ionilor Na^+ și distanța interatomică a NaCl, se poate calcula raza ionilor Cl^- etc. *Razele unor ioni, stabilite în modul arătat, sînt date în tabelul 7.1.*

Pentru sarcini electrice mari (4+, 5+, 6+), datele au caracter mai mult formal, în stările de oxidare

Tabelul 7.1.

RAZE IONICE ÎN ANGSTRÖMI (după L. Pauling)

Stări de oxidare								
3−	**2−**	**1−**	**1+**	**2+**	**3+**	**4+**	**5+**	**6+**
N : 1,71	O : 1,40	H : 1,53	Li : 0,60	Be : 0,31	B : 0,20	Si : 0,41	As : 0,47	Cr : 0,52
O : 2,12	S : 1,84	F : 1,36	Na : 0,95	Mg : 0,65	Al : 0,50	Ge : 0,53	Sb : 0,62	Mo : 0,62
As : 2,22	Se : 1,98	Cl : 1,81	K : 1,33	Ca : 0,99	Ga : 0,62	Sn : 0,61	Bi : 0,74	
Sb : 2,45	Te : 2,21	Br : 1,95	Rb : 1,48	Sr : 1,13	In : 0,81	Pb : 0,84	V : 0,59	
		I : 2,16	Cs : 1,69	Ba : 1,35	Tl : 0,95	Ti : 0,68	Nb : 0,70	
			Tl : 1,44	Pb : 1,21	Sc : 0,81	Zr : 0,80		
			Cu : 0,96	Zn : 0,74	Y : 0,93	Ce : 1,01		
			Ag : 1,26	Cd : 0,97	La : 1,15			
			Au : 1,37	Hg : 1,10	Ti : 0,69			
				Mn : 0,80	V : 0,66			
				Fe : 0,75	Cr : 0,64			
				Co : 0,72	Mn : 0,62			
				Ni : 0,69	Fe : 0,60			

respective compușii acestor elemente fiind de fapt covalenți. În cazul metalelor tranziționale, distanțele interatomice determinate experimental sînt mai mici decît cele calculate, datorită faptului că ionii acestora polarizează anionii, formîndu-se o legătură cu caracter parțial covalent sau chiar covalent. De pildă AgBr și AgI au un caracter predominant electrovalent, în timp ce $HgCl_2$ și HgF_2 sînt în mai mare măsură covalente.

7.4.2. REȚELELE CRISTALINE ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Rețelele combinațiilor complexe sînt principial analoage rețelelor compușilor ionici simpli, ionii de semn contrar atrăgîndu-se electrostatic, însă *forma ionilor complecși influențează simetria. În fig. 7.18 este dată rețeaua calcitei*, un carbonat de calciu ce cristalizează în sistemul romboedric. Ionii Ca^{2+} și CO_3^{2-} sînt așezați ca și ionii Na^+ și Cl^- în rețeaua NaCl, dar *din cauza ionilor* CO_3^- *rețeaua este diformată, celula elementară devenind romboedrică. Utilizarea razelor X a făcut posibilă determinarea*, de asemenea, *și a geometriei ionilor complecși*. Astfel s-a stabilit că *ionul* CO_3^- *este plan*, simetric, cu distanțele C—O egale (1,21 Å) și unghiurile O—C—O de 120°. Ionii CO_3^{2-} au o înclinare de 60° față de planul reticular de ioni de Ca^{2+} în care se află

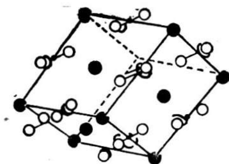


Fig. 7.18. Rețeaua calcitei, $CaCO_3$.

(din care cauză se produce deformarea romboedrică). Iată forma geometrică a cîtorva ioni complecși:

N_3^-, $[Ag(CN)_2]^-$: liniară

ClO_2^-, NO_2^-: unghiulară

NO_3^-, CO_3^{2-}: plană, simetrică

ClO_3^-, BrO_3^-, SO_3^{2-}, PO_3^{3-}, AsO_3^{3-}: piramidală

$[BF_4]^-$, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, MnO_4^-: tetraedrică

$[PdCl_4]^{2-}$ $[PtCl_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$: plan-pătratică

$[SiF_6]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$ $[SnCl_6]^{2-}$: octaedrică

7.4.3. REȚELE DE ATOMI (covalente)

Rețelele de atomi (covalente), sînt și ele principial analoage celor ionice, cu deosebirea că forțele de atracție sînt covalente. Un cristal cu rețea atomică poate fi considerat o moleculă uriașă, toți atomii fiind legați între ei covalent.

O rețea covalentă reprezentativă este cea a diamantului, redată în fig. 7.19. Atomii de carbon au o hibridizare sp^3. Fiecare atom de carbon se află în centrul unui tetraedru, ale cărui colțuri sînt ocupate de alți patru atomi de carbon. Construcția aceasta continuă în tot cristalul. *Natura covalentă a legăturii a fost confirmată de analiza Fourier,* constatîndu-se că *densitatea electronilor nu scade niciodată la zero,* ci păstrează o valoare finită relativ mare (fig. 7.20). Spre deosebire de rețelele „compacte", descrise mai sus, *rețeaua diamantului este „afînată". Atomii* de carbon *ocupă 34% din tot spațiul, față de 74% în rețelele compacte de sfere egale. Duritatea excepțional de mare a diamantului se datorează legăturilor covalente σ ale atomilor hibridizați sp^3, avînd energie de legătură foarte mare.*

Rețele analoage au Si, Se, Sn și de asemenea combinația binară blenda ZnS (și BeS, ZnSe, CdS, HgS

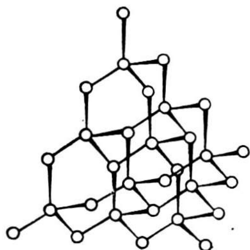


Fig. 7.19. Rețeaua cristalină a diamantului.

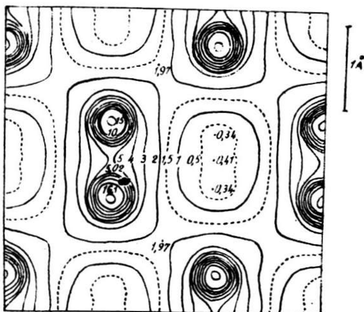
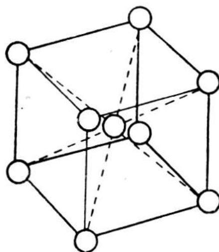


Fig. 7.20. Diagrama Fourier a diamantului.

respectiv cinabarita). Sulfura de zinc, numită wurtzită, cristalizează într-o formă puțin diferită dar tot de organizare tetraedrică.

7.4.4. REȚELE METALICE

Metalele, cu puține excepții, cristalizează în rețele de simetrie înaltă. Astfel metalele alcaline, bariul, fierul (varietatea α) și cromul (varietatea α) formează rețele în sistemul cubic centrat intern (fig. 7.21), cuprul, argintul, paladiul, plumbul etc. cristalizează în



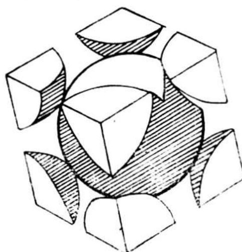


Fig. 7.21. Rețeaua sodiului. Cuburi centrate intern.

cuburi cu fețe centrate. O altă grupă de metale printre care menționăm zincul și magneziul, cristalizează în sistemul hexagonal.

7.4.5. REȚELE DE MOLECULE

Compușii covalenți formează cristale în care moleculele lor sînt reținute prin forțe slabe van der Waals. Cele mai simple rețele sînt cele ale gazelor rare (ce au moleculă monoatomică). Heliul formează o rețea hexagonală compactă. Celelalte gaze rare formează rețele de tipul cubic cu fețe centrate. Distanțele intermoleculare sînt de 4,5—6,2 Å. Moleculele bi- și poliatomice formează rețele mai complicate. În fig. 7.22 este redată rețeaua iodului I_2.

Cu ajutorul razelor X s-au putut măsura razele atomilor care compun moleculele în rețelele moleculare.

7.4.6. REȚELE STRATIFICATE

Rețelele stratificate sînt rețele complicate în care straturile pot fi constituite din ioni sau atomi, coeziunea între straturi fiind realizată prin forțe van der Waals, ori prin legături de hidrogen.

R e ț e a u a   g r a f i t u l u i (fig. 7.23) *este alcătuită din planuri paralele de atomi de carbon în care*

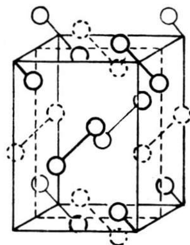


Fig. 7.22. Rețeaua cristalină a iodului, I_2.

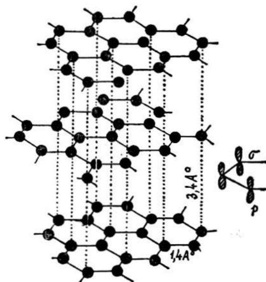


Fig. 7.23. Rețeaua cristalină a grafitului.

aceştia ocupă colţurile unor hexagoane regulate cu laturi de 1,4 Å. *Fiecare atom este legat de trei atomi vecini, prin covalenţe formînd unghiuri de 120°, ceea ce corespunde unei hibridizări sp^2. Astfel, toţi atomii dintr-un plan sînt legaţi prin legături σ. Orbitalii p nehibridizaţi, orientaţi perpendicular, ocupaţi cu cîte un singur electron, se contopesc şi formează un orbital π extins.* Aceasta explică conductibilitatea electrică a grafitului. *Planurile, legate prin legături van der Waals,* sînt astfel aşezate încît fiecare atom este situat peste şi sub centrul unui hexagon din planurile vecine. Straturile clivează uşor.

Reţeaua iodurii de cadmiu. În această reţea (fig. 7.24) fiecare ion de Cd^{2+} este înconjurat octaedric de şase ioni I^- rezultînd un strat triplu de ioni (un plan de ioni Cd^{2+} între două planuri de ioni I^-). Fiecare ion de I^- are trei ioni de Cd^{2+} vecini. Sarcinile ionice sînt compensate în interiorul fiecărui strat. Straturile sînt atrase prin forţe van der Waals (faţă în faţă stau planurile de ioni I^-).

Reţele de acelaşi tip se întîlnesc în cazul MgI_2, CaI_2, PbI_2, MnI_2, FeI_2, $MgBr_2$, $CaBr_2$, $NiBr_2$, $TiCl_2$, în cazul multor sulfuri şi seleniuri ale metalelor de tranziţie (de forma MeX_2) precum *şi în hidroxizi metalici ca $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$. Legăturile dintre straturi* în acest

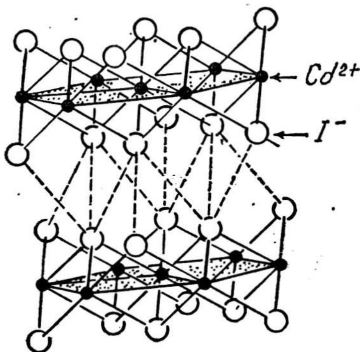


Fig. 7.24. Reţeaua stratificată a iodurii de cadmiu CdI_2.

caz *sînt legături de hidrogen,* mai puternice ca legăturile van der Waals, *fapt ce explică insolubilitatea în apă a majorității hidroxizilor metalici.*

7.5. IZOMORFISM

Multe substanțe cu formule analoage, cristalizează adesea în forme cristaline de același tip, adică sînt izomorfe. Caracteristic pentru *substanțele izomorfe* este faptul că *dau cristale mixte,* unitare. De pildă, KCl și KBr formează cristale mixte în orice proporție ar fi, dar NaI dă cristale mixte cu RbI numai în proporție de cel mult 10% RbI. Izomorfe sînt calcita (care este o formă a $CaCO_3$) și carbonații de mangan, fier, zinc, etc. (romboedrici). *Interesant este izomorfismul calcitei cu $NaNO_3$.* Explicația rezidă în faptul că ionii CO_3^{2-} și NO_3^- pe de o parte și ionii Ca^{+2} și Na^+, pe de alta, au forme și dimensiuni aproape identice. *Valența are, după cum se vede, însemnătate secundară.* Izomorfe sînt de asemenea și alte substanțe, mult diferite din punct de vedere chimic: $KMnO_4$, $KClO_4$, $K[BF_4]$, $BaSO_4$. Izomorfismul are un rol important în geneza mineralelor ca silicații, spinelii, alaunii.

7.6. POLIMORFISM

Facultatea unor substanțe de a cristaliza în mai multe forme cristaline se numește polimorfism. Foarte curent, formele polimorfe trec una în alta, forma mai bogată în energie trecînd în forma mai săracă în energie (cu degajare de căldură). Uneori, forma mai puțin stabilă, datorită inerției are o anumită stabilitate și este necesară trecerea unei bariere de energie (v. 8.6.2) pentru a se transforma în forma stabilă. Aragonita, care este forma metastabilă a $CaCO_3$, dacă este încălzită la 400° trece în calcită. Analog, diamantul, încălzit în absența aerului, trece în grafit, ceea ce arată

că această formă este mai stabilă. Există forme stabile numai între anumite limite de temperatură, forma stabilă la temperatură înaltă fiind, bineînțeles, mai bogată în energie. Sulful cristalizează în formă rombică stabilă la temperatură joasă, și o formă monoclinică stabilă la temperatură înaltă (punctul de transformare este 95,5°C). Polimorfismul se întîlnește la multe metale și are rol important în metalurgie.

Polimorfismul se explică prin aceea că unitățile de structură ale rețelelor (particulele) *nu sînt imobile, ci sînt în continuă mișcare de vibrație* (și uneori și de rotație). *La ridicarea temperaturii, cînd mișcarea de vibrație atinge o anumită valoare, rețeaua nu mai este stabilă și se transformă într-o altă rețea care permite mișcări mai largi. La o anumită temperatură, rețeaua se năruie și cristalul se topește (acesta este punctul de topire, caracteristic substanței).*

Alotropie. Prin alotropie se înțeleg formele cristaline sau moleculare diferite ale unui element ca de ex. oxigenul O_2 și ozonul O_3, diamantul și grafitul etc.

8. REACȚII CHIMICE

8.1. NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE

8.1.1 GENERALITĂȚI

Electrochimia are ca obiect studiul reacțiilor chimice produse de curentul electric și acela al reacțiilor chimice ce produc curent electric. De fapt domeniul electrochimiei ar fi foarte mare, cuprinzînd toate reacțiile de oxidoreducere și reacțiile ionice. Obișnuit, electrochimia cuprinde: disociația electrolitică, conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți, electroliza, pilele electrice, acumulatorii etc.

8.1.2. ELECTROLIȚI

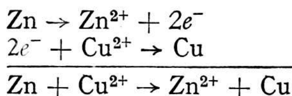
Electroliții sînt o clasă mare de substanțe, cuprinzînd săruri, acizi și baze (v. definiția lor în 8.7.). Electroliții *se caracterizează prin faptul că în stare topită sau în soluție permit trecerea curentului electric* (v. 8.1.4.).

Disociația electrolitică. Electroliții dizolvați în apă se disociază în ioni (sau se ionizează). Teoria „disociației electrolitice" (formulată de Arrhenius în 1887) s-a dovedit eronată. De fapt, *apa „desface" doar în ioni sărurile, care sînt compuse,* structural, prin natura lor, *din ioni pozitivi* (rezultînd din metale) *și ioni negativi* (rezultînd din nemetale sau, fiind anioni de oxiacizi). *Numai acizii și în afară de ei, bazele organice se ionizează în momentul dizolvării* (v. în 8.7.2.). *Sărurile sînt, în general vorbind, electroliți „tari" adică practic sînt ionizate total în soluție apoasă. De asemenea și acizii minerali* HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$ ș.a. *La fel hidroxizii solubili ai metalelor alcaline și alcalino-*

pămîntoase NaOH, $Ba(OH)_2$ ş.a. *Acizii organici, amoniacul şi bazele organice se disociază în ioni în măsură redusă. Sînt electroliţi „slabi".*

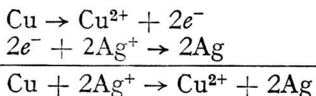
8.1.3. POTENŢIALELE NORMALE DE ELECTROD ALE ELEMENTELOR

S-a menţionat mai înainte faptul că metalele mai active, pun în libertate, din soluţiile sărurile lor, metale mai puţin active. Astfel, *la introducerea unei lame de zinc într-o soluţie de* $CuSO_4$, zincul se acoperă cu un strat de Cu metalic. *Atomii de Zn cedează electroni ionilor de* Cu^{2+} *care se reduc la atomi de Cu metalic:*



$$\begin{array}{l} Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \\ 2e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu \\ \hline Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu \end{array}$$

Invers, dacă s-ar introduce o lamă de cupru într-o soluţie de sare de zinc, procesul nu se produce, cuprul nu reduce ionii Zn^{2+} la Zn metalic. Însă dacă se introduce lama de cupru într-o soluţie de $AgNO_3$, ea se argintează, atomii de Cu reducînd ionii de Ag^+ la Ag metalic:



$$\begin{array}{l} Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \\ 2e^- + 2Ag^+ \rightarrow 2Ag \\ \hline Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag \end{array}$$

Dacă zincul cedează electroni ionilor de Cu^{2+}, *înseamnă că între sistemul* $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ *şi sistemul* $2e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu$ (şi analog între sistemele $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ şi $2e^- + 2Ag^+ \rightarrow 2Ag$) *există o diferenţă de potenţial, care determină apariţia unui curent electric. Diferenţa aceasta de potenţial se poate măsura într-un aranjament special cum este pila electrică (elementul voltaic) Daniel* (fig. 8.1), *împiedicîndu-se depunerea cuprului pe zinc şi schimbul de electroni de la atom la atom.* Este vorba despre un vas avînd două compartimente despărţite printr-o diafragmă poroasă.

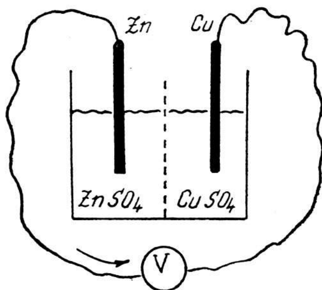


Fig. 8.1. Pila Daniel

Într-unul din ele se introduce o lamă de Zn într-o soluție de $ZnSO_4$, iar în celălalt o lamă de Cu într-o soluție de $CuSO_4$. Zincul nu poate ceda electronii decît printr-un drum exterior — printr-un conductor electric. *Dacă soluțiile conțin cîte 1 echivalent gram/litru de ioni Zn^{2+} și respectiv Cu^{2+} (soluții normale) diferența de potențial măsurată cu voltmetrul introdus în circuit este de 1,11 volți. Electronii circulă de la Zn la Cu.*

În elementul voltaic Cu-Ag, construit la fel ca pila electrică anterioară, cu soluții normale, diferența de potențial este de 0,46 volți. Curentul circulă de la Cu la Ag. Dacă se alcătuiește un element voltaic Zn-Ag, se găsește o diferență de potențial de 1,57 volți, adică suma diferențelor de potențial ale elementelor Zn-Cu și Cu-Ag, curentul de electroni curgînd de la Zn către Ag.

Se observă că *elementele voltaice sînt alcătuite din cîte 2 semielemente* (de ex. Zn în $ZnSO_4$, și Cu în $CuSO_4$ etc). *Dacă semielementele metalelor de mai sus se leagă cu un semielement normal de hidrogen* (alcătuit dintr-o placă de platină introdusă într-o soluție normală de HCl și saturată prin barbotare cu hidrogen la presiune de o atmosferă), *se constată următoarele diferențe de potențial: Zn — H_2 = 0,76 volți; H_2 — — Cu = 0,35 volți; H_2 — Ag =* 0,81 volți. În ultimele două cazuri curentul curge de la hidrogen către Cu și respectiv Ag.

***Pe baza unor încercări ca cele de mai sus, se poate** forma o serie a tensiunilor electrochimice, în care fiecare element* chimic *cedează electroni elementelor aflate*

sub el. Pentru metale, seria tensiunilor electrochimice este identică cu seria așa-numită a „activităților" stabilită încă de mult.

Aranjamentul arătat mai sus este un procedeu ce permite determinarea diferenței de potențial dintre două elemente și nu potențialul lor absolut.

S-a hotărît, în mod convențional, ca pentru electrodul (semielementul) normal de hidrogen să se ia potențialul zero. Potențialele electrozilor de deasupra hidrogenului se notează cu semnul minus (curentul curge de la electrodul elementului respectiv spre electrodul de hidrogen), iar cele de dedesubt cu semnul plus (curentul curge de la electrodul de hidrogen *spre electrodul metalului respectiv).*

În tabelul de mai jos se dau ***potențialele normale de electrod*** (adică stabilite în soluții apoase normale de ioni metalici).

Potențiale normale de electrod în raport de hidrogenul la 25°C:

Red $\rightleftarrows$ Ox + e^-	Volți
Li $\rightleftarrows$ $Li^+ + e^-$	−3,02
K $\rightleftarrows$ $K^+ + e^-$	−2,92
Ca $\rightleftarrows$ $Ca^{2+} + 2e^-$	−2,87
Na $\rightleftarrows$ $Na^+ + e^-$	−2,71
Al $\rightleftarrows$ $Al^{3+} + 3e^-$	−2,35
Mg $\rightleftarrows$ $Mg^{2+} + 2e^-$	−2,34
Zn $\rightleftarrows$ $Zn^{2+} + 2e^-$	−0,76
Fe $\rightleftarrows$ $Fe^{2+} + 2e^-$	−0,44
Pb $\rightleftarrows$ $Pb^{2+} + 2e^-$	−0,13
H_2 $\rightleftarrows$ $2H^+ + 2e^-$	0,00
Cu $\rightleftarrows$ $Cu^{2+} + 2e^-$	+0,34
Ag $\rightleftarrows$ $Ag^+ + e^-$	+0,80
2Hg $\rightleftarrows$ $Hg_2^{2+} + 2e^-$	+0,85
Au $\rightleftarrows$ $Au^{3+} + 3e^-$	+1,40
Pt $\rightleftarrows$ $Pt^{2+} + 2e^-$	+1,60

Potențialele normale de electrod reprezintă o măsură a capacității oxidante sau reducătoare a metalelor. Cu cît un element este situat mai sus față de hidrogen cu atît este mai reducător. Cu cît un element se află mai jos față de hidrogen, cu atît ionii săi au caracter mai oxidant. Un sistem oxidoreducător, sau cum se mai numește — redox, poate să apară ca reducător numai față de un sistem redox ce se află sub el și invers, poate să apară ca oxidant numai față de un sistem redox aflat deasupra lui.

Acizii diluați dizolvă metalele cu formare de H_2, numai cînd acestea se află deasupra hidrogenului. Cu, Ag etc. nu se dizolvă în acizi cu dezvoltare de hidrogen, pot fi însă reduse din soluțiile ionilor lor, cu H_2 sub presiune.

În seria tensiunilor electrochimice (seria dată de mai sus), fiecare metal va descărca ionii metalelor ce se află sub el.

Și elementele electronegative — nemetalele — pot fi aranjate într-o serie de tensiuni electrochimice. În partea de sus a seriei sînt reducătorii puternici, iar în partea de jos — oxidanții puternici:

$Red \rightleftarrows Ox + e^-$	Volți
$Te^{2-} \rightleftarrows Te + 2e^-$	−0,91
$S^{2-} \rightleftarrows S + 2e^-$	−0,51
$2I^- \rightleftarrows I_2 + 2e^-$	+0,58
$2Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2e^-$	+1,36
$2F^- \rightleftarrows F_2 + 2e^-$	+2,85

Oxidantul cel mai puternic este fluorul. Fluorul nu poate fi obținut din compuși decît prin oxidare anodică.

S-au stabilit de asemenea potențialele redox ale unor sisteme mai complicate, cum sînt cele alcătuite din ioni cu mai multe trepte de valență, ioni hidratați, ioni complecși.

În elementul Daniel, menționat mai sus, numit reversibil fiindcă procesul electrochimic este de echi-

libru *, forța sa electromotoare ** poate fi compensată de o forță electromotoare exterioară introdusă în circuit, sau curentul poate fi inversat printr-o forță electromotoare exterioară mai mare. La electrodul Zn-$ZnSO_4$ (*sol*) are loc o oxidare a Zn, iar la electrodul Cu-$CuSO_4$(*sol*) o reducere a ionilor Cu^{++}. Electronii se deplasează de la primul electrod către cel de-al doilea. Zincul (ce se oxidează) este polul negativ al elementului, iar cuprul este polul pozitiv (aici se reduc ionii de Cu^{2+}).

Procesul coroziunii metalelor se explică prin formarea unor microelemente locale datorită prezenței impurităților și vaporilor de apă. Dacă metalul respectiv se comportă în sistemul format ca pol negativ, el se oxidează; de ex. fierul, ce conține ca impuritate curentă carbon. În prezența apei se formează microelemente locale în care fierul funcționează ca pol negativ și se oxidează, iar carbonul funcționează ca pol pozitiv. Aici se degajă H_2 format prin reducerea ionilor de hidrogen rezultați din disocierea apei. Protejarea de coroziune se face prin: acoperire cu metale mai electropozitive (de ex. fierul se zinchează), vopsire cu o vopsea de ulei, sau emailare, ori prin fosfatare (acoperire cu un strat aderent de fosfat de mangan și fier).

8.1.4. ELECTROLIZA ȘI LEGILE EI

Se numește electroliză, procesul chimic ce are loc la trecerea curentului electric printr-un electrolit topit, sau printr-o soluție de electrolit.

Ionii pozitivi (cationii) se îndreaptă spre catod (electrodul legat la polul negativ al sursei de curent), *iar cei negativi (anionii) se îndreaptă spre anod* (electrodul legat la polul pozitiv al sursei de curent) (v. fig. 8.2). *Aici* ionii de cele două feluri *se neutralizează*, formîndu-se așa-numiții produși secundari ai electrolizei.

---

* v. noțiunile de reversibilitate și de echilibru în 8.2.3

** Forța electromotoare a pilei reprezintă suma algebrică a potențialelor celor doi electrozi.

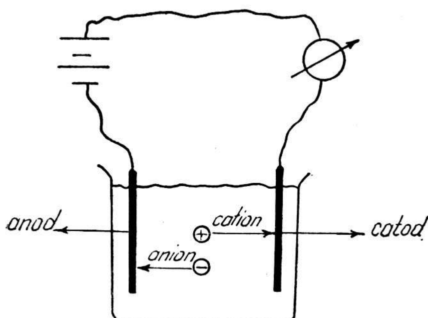
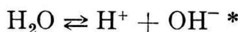


Fig. 8.2. Celulă de electroliză.

La electroliza soluțiilor apoase de electroliți se produce în același timp și electroliza apei care se află disociată parțial în ioni de H^+ și OH^-:



$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \ *$$

Ionii de H^+ ai apei *se duc spre catod, iar cei de OH^- spre anod. La catod se pot descărca atît ionii metalului sării respective cît și ionii de H^+.* Acest lucru *depinde de așezarea lor relativă în seria tensiunilor electrochimice,* apoi *de concentrație și de* asemenea de *natura catodului. Ionii metalelor ce se află în seria tensiunilor sub H_2 (Cu, Ag* etc.), *prin electroliză se depun la catod. Ionii metalelor ce se află înaintea H_2* se *reduc cu atît mai greu, cu cît sînt mai departe de hidrogen. În cazul electrolizei sărurilor de Na, K, Ca, Mg și Al, cînd diferența dintre potențialul de electrod al metalului și cel al hidrogenului este mare, la catod se descarcă aproape exclusiv ioni H^+ și se degajă H_2 gazos. Astfel la catod se acumulează ioni de OH^-, datorită deplasării echilibrului de disociere a apei* spre dreapta și soluția devine alcalină.

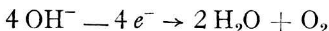
În cazul electrolizei sărurilor metalelor mai puțin active situate înaintea hidrogenului, ca Zn, Fe, Ni etc., deși teoretic ar trebui să se descarce în primul rînd

* Ionul de hidrogen este scris simplificat, H^+ în loc de H_3O^+.

ionii de H^+, *practic se depun la catod metalele respective, deoarece ionii H^+ sînt foarte puțini în raport cu ionii metalului*. Activitatea mai redusă a metalelor respective se face astfel manifestată.

Spre anod se deplasează anionii sării și ionii OH^-. Dacă anionii nu au oxigen în compoziția lor, ca de ex. anionii Cl^-, Br^-, S^{2-}, mai întîi *se descarcă aceștia și nu ionii de OH^- (care își pierd mai greu sarcina) și se separă Cl_2, Br_2, S.*

Dacă anionii conțin oxigen (SO_4^{2-}, NO_3^- etc.), *nu se vor descărca aceștia pierd electronii, mai greu), ci ionii OH^-, formîndu-se oxigen*. După descărcarea ionilor OH^-, *grupele OH nu pot exista în stare liberă și trec în oxigen și molecule de apă:*



$$4\,OH^- - 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O + O_2$$

Pe măsura descărcării ionilor OH^-, prin deplasarea echilibrului, se disociază noi molecule de apă și *se produce în jurul anodului o acumulare de ioni* H^+*.

8.1.4.1. CÎTEVA EXEMPLE DE ELECTROLIZĂ ÎN SOLUȚIE APOASĂ, CU ELECTROZI DE CĂRBUNE (MATERIAL INERT INATACABIL)*.

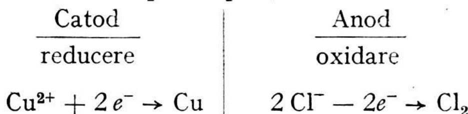
a) **Electroliza unei soluții de $CuCl_2$**



$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$



$$CuCl_2 \rightarrow Cu_2^{2+} + 2\,Cl^-$$



Catod	Anod
reducere	oxidare
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$	$2\,Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$

Ionii H^+ și OH^- nu se descarcă, deoarece ei se descarcă mai greu decît ionii Cu^{2+} și Cl^-.

Pentru ca electroliza să aibă loc, trebuie să se depășească așa-numita „tensiune de descompunere“ a electrolitului dat. Dacă electroliza se produce *la o tensiune joasă*, la un moment dat ea încetează,

---

* Se folosesc electrozi de cărbune, material inert, inatacabil, pentru a nu se produce reacții secundare, nedorite, la electrozi.

deoarece *electrozii polarizîndu-se* (la catod s-a depus cupru, la anod s-a format clor), *ia naștere o pilă electrică* Cu-Cl_2, ce *produce un curent de sens contrar. Mărimea forței electromotoare de polarizare* este egală cu diferența dintre potențialul normal al Cu și potențialul normal al Cl_2 (1,36 — 0,34 = 1,02 volți). Ea *reprezintă tocmai tensiunea de descompunere.* Numai aplicînd o tensiune cu ceva mai mare decît tensiunea de descompunere se va produce electroliza.

Pe baza modificării tensiunii de electroliză, în conformitate cu valorile tensiunilor de descompunere, se poate face o separare electrolitică a metalelor.

b) **Electroliza unei soluții de K_2SO_4**



$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$



$$K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$$

Catod	*Anod*
$2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H \rightarrow H_2$	$4OH^- - 4e^- \rightarrow 2H_2O + O_2$
K^+, mai activ, nu se descarcă. În consecință rezultă o acumulare de ioni OH^-, deci se formează KOH($K^+ + OH^-$).	SO_4^{2-} nu se descarcă. În consecință rezultă o acumulare de ioni H^+, deci se formează H_2SO_4($2H^+ + SO_4^{2-}$).

8.1.4.2. GALVANIZAREA ȘI PURIFICAREA ELECTROLITICĂ A METALELOR

Este un proces ce *se efectuează folosind drept electrolit o soluție a unei sări a metalului ce trebuie să se depună, drept anod, o bucată din acest metal impur și drept catod, o bucată din metalul respectiv pur* (sau alt metal pe care se dorește să se facă depunerea).

De exemplu, *la nichelare, electrolitul este $NiSO_4$, iar anodul* este *o bară de nichel.*

Explicația trecerii în soluție a nichelului la anod este următoarea. La cufundarea unui metal în apă, el trece într-o măsură infimă în soluție sub formă de cationi, metalul încărcîndu-se negativ (cu electronii

cedați). Se realizează un echilibru. În cazul nostru, electronii sînt extrași de pe bara de nichel datorită reducerii catodice, echilibrul se strică și în soluție trec în mod continuu noi cantități de nichel, eliberînd electroni.

Procesul de mai sus este utilizat la purificarea electrolitică a metalelor și la galvanizare.

La electroliza în topituri, prin topire, rețeaua cristalină se distruge și ionii deveniți mobili se pot mișca în cîmpul electric.

8.1.4.3. LEGILE ELECTROLIZEI (ALE LUI FARADAY*)

1). *Cantitatea de substanță ce se separă prin electroliză este proporțională cu cantitatea de electricitate ce trece prin soluție.*

2). *Cantități egale de electricitate separă din compușii chimici cantități echivalente de substanță.*

Pentru transportul unui echivalentgram de substanță sînt necesari 96 500 coulombi **.

8.1.5. CONDUCTIBILITATEA ELECTROLIȚILOR

Cantitățile de cationi și anioni care se descarcă la electrozi sînt echivalente, dar *viteza de migrare a ionilor diferă, ei au mobilități diferite, în funcție de natura lor. Cei mai mobili ioni sînt ionii de hidroniu* H_3O^+.

Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți este determinată de concentrație, gradul de disociere în ioni, natura ionilor. În cazul electroliților tari, la concentrații mari, migrarea spre electrozi este îngreunată din cauza ionilor de semn contrar atrași electrostatic, și „aparent" disociația ionică nu se mai manifestă ca și cînd ar fi totală. Conductibilitatea electrică este

---

* M. Faraday (1791—1867), fizician englez

** Coulombul este unitatea de cantitate de electricitate. 1 coulomb este egal cu $3 \cdot 10^9$ unități electrostatice C.G.S. O unitate electrostatică este acea sarcină electrică care exercită asupra unei sarcini egale aflate la distanța de 1 cm, o forță de o dină. Un curent de un amper transportă un coulomb în timp de o secundă (1 coulomb = 1 amper-secundă).

inversul rezistenței electrice. Ea se măsoară cu ajutorul unei instalații analoage celei folosite la măsurarea rezistenței electrice în fizică. Electrozii vasului de conductibilitate se fac din platină pentru a nu fi atacați de procesul de electroliză ce are loc. Pentru evitarea polarizării măsurarea se face în curent alternativ.

8.2. NOȚIUNI DE TERMODINAMICĂ

8.2.1. GENERALITĂȚI. ENERGIA INTERNĂ

Termodinamica are ca obiect studiul proceselor energetice ce însoțesc fenomenele fizice și chimice.

*Energia internă**. *Dacă* un corp, sau *un sistem* de corpuri, *primește* de la vecinătăți *cantitatea de căldură* Q, *această căldură îi mărește energia internă* care crește de la valoarea inițială (necunoscută) E la valoarea $E + \Delta E$, în care $\Delta E = Q$. *Variația energiei interne este* ΔE.

Situația descrisă corespunde unui proces la volum constant.

Dacă sistemul este cel care *cedează căldură, energia internă se micșorează,* variația energiei interne este $-\Delta E$. Întotdeauna, așa cum am mai menționat, *energia primită de sistem se notează cu semnul plus și cea cedată de sistem (pierdută) cu semnul minus.*

8.2.2. ENTALPIA. PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII

Dacă procesul are loc la presiune constantă (volum variabil), sistemul poate primi sau ceda atît căldură $Q_{pres.\,const.}$ *cît și lucru* L:

$$\boxed{\Delta E = Q_{pres.\,const.} + L}$$

* Prin energia internă se înțelege rezerva totală de energie proprie unui sistem, și anume: energia mișcării termice a moleculelor, energia mișcărilor de translație, vibrație și rotație ale atomilor și ale grupelor de atomi în interiorul moleculelor, energia electronilor și alte feluri de energii interne.

A fost ilustrat aici *principiul I al termodinamicii**, și anume: *energia nu se pierde nici nu se creează, dar poate fi transformată, echivalent, într-o altă formă de energie.*

Căldura schimbată la presiune constantă $Q_{pres.\,const}$, *reprezintă variația unei mărimi* termodinamice *numită* *entalpie* (conținut caloric) *ce se notează cu H, respectiv variația sa cu* ΔH Avem:

$$\boxed{\Delta H = \Delta E - L}\ ^{**}$$

8.2.3. PRINCIPIUL AL II-LEA AL TERMODINAMICII. ENTROPIA. ENTALPIA LIBERĂ

Principiul al II-lea al termodinamicii afirmă că în timp ce energiile mecanică, electrică, chimică pot fi transformate integral în căldura, căldura nu poate fi transformată integral în lucru mecanic, electric sau chimic. *Lucru se produce numai cînd căldura trece de la o temperatură mai înaltă la una mai coborîtă****. *Din*

---

* Așa-numitele principii ale termodinamicii sînt postulate nedemonstrabile, dar confirmate de experiența îndelungată a oamenilor și niciodată infirmate.

** *Lucrul mecanic este produsul dintre forță și deplasare (lungime). Întrucît presiunea este* $\frac{\text{forță}}{\text{suprafață}} = \frac{\text{forță}}{\text{lungime} \times \text{lungime}}$, *rezultă că lucrul de volum este produsul dintre presiune și volum (lungime × × lungime × lungime). Dacă notăm presiunea exterioară cu p și variația de volum produsă* ΔV *avem lucrul de volum*

$$L = -p \cdot \Delta V$$

S-a luat semnul minus deoarece cînd lucrul este primit de sistem ΔV *este negativ (se produce o comprimare). Relația dată devine*

$$\Delta H = \Delta E + p \cdot \Delta V$$

*** Este imposibil să se construiască o mașină (perpetuum mobile de specia a II-a) a cărei acțiune să fie producerea de lucru mecanic exclusiv prin răcirea corespunzătoare a unei surse de căldură. Dacă aceasta ar fi posibil, s-ar utiliza pentru efectuarea de lucru mecanic uriașele rezerve de energie de pildă ale apei oceanelor.

căldura cedată de sursa caldă, numai o parte poate fi transformată în lucru, restul se pierde ireversibil (v. în continuare) *sub formă de căldură* (pentru încălzirea sursei reci).

Deci, din cantitatea de căldură $Q_{pres.\,const.} = \Delta H$, *poate fi transformată în lucru numai cantitatea* ΔG:

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S}$$

în care T este temperatura absolută, iar ΔS variația entropiei S.

Mărimea S numită *entropie* (entropien în limba greacă înseamnă a transforma), *este o măsură a ireversibilității transformărilor. Creșterea entropiei,* ΔS, *se definește ca raportul dintre căldura q, absorbită în condiții de reversibilitate, la temperatură constantă, și temperatura T la care a avut loc schimbul:*

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

Produsul $T \cdot \Delta S$ *este energia legată, ce nu poate fi transformată în lucru. Mărimea G este entalpia liberă* (sau *energia liberă la presiune constantă*) *iar variația ei este* ΔG.

Reversibilitatea și ireversibilitatea. Un proces reversibil este o succesiune infinită de stări de echilibru, care poate să-și schimbe sensul în orice moment. Să ne imaginăm un gaz într-un cilindru prevăzut cu un piston care alunecă fără frecare. Se produce un lucru de dilatare. Presiunea gazului depășește în fiecare moment, cu foarte puțin, presiunea exterioară. Cilindrul este ținut într-un termostat. Gazul din cilindru se va destinde foarte încet, căldura fiind luată de la termostat continuu, fără ca temperatura gazului să se modifice. Procesul decurge izoterm. Este suficient ca presiunea exterioară să crească foarte puțin pentru ca procesul să înceapă a avea loc în sens invers. Un asemenea proces este termodinamic reversibil. Dacă destinderea are loc repede, transferul

de căldură de la rezervorul cald la gazul rece se produce numai parţial, gazul se răceşte. Cantitatea de căldură absorbită q, fiind mai mică decît în condiţii de reversibilitate, şi lucrul va fi mai mic. *Lucrul maxim se produce în condiţii de reversibilitate* *.

În condiţii de ireversibilitate deci

$$\Delta S > \frac{q}{T}$$

deoarece ΔS este definit ca raportul $\frac{q}{T}$ în condiţii de reversibilitate în care q este mai mare.

Într-un sistem izolat, în orice proces spontan (care se produce de la sine), entropia creşte (tinzînd către o valoare maximă).

Arătăm în continuare că trecerea căldurii Q de la un corp cald A avînd temperatura T_A, la unul rece B avînd temperatura T_B, este însoţită de creşterea entropiei.

Variaţia entropiei (diferenţa dintre entropia stării finale şi entropia stării iniţiale) pentru corpul mai cald A este:

$$\Delta S_A = -\frac{Q}{T_A}$$

S-a pus semnul minus deoarece căldura este cedată de corpul A.

Variaţia entropiei corpului mai rece B este:

$$\Delta S_B = \frac{Q}{T_B}$$

---

* *Şi procesele adiabatice* (fără schimb de căldură cu mediul exterior) *sînt termodinamic reversibile*. În cazul compresiei sau destinderii foarte lente ale unui gaz, orice variaţie foarte mică a volumului este urmată de reinstaurarea de la sine a temperaturii şi presiunii conform echilibrului.

Variația totală a entropiei, pentru ansamblul celor două corpuri, este:

$$\Delta S_{totală} = \Delta S_A + \Delta S_B = -\frac{Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} = Q \cdot \frac{(T_A - T_B)}{T_A \cdot T_B}$$

Deoarece T_A este mai mare decît T_B, partea dreaptă a egalității este un număr pozitiv. Aceasta înseamnă că *variația totală a entropiei este pozitivă (partea stîngă a egalității). Deci entropia totală a crescut.*

Cînd două corpuri ajung la aceeași temperatură, s-a ajuns la echilibru. În această situație, de echilibru, *entropia S nu se mai modifică, deci:*

$$\Delta S_{totală} = 0$$

În orice proces spontan variația entalpiei libere este negativă.

$$\text{Avem } \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Împărțind cu T rezultă:

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S$$

Deoarece ΔH este căldura cedată de vecinătăți, variația entropiei acestuia este: $\Delta S_{vecin.} = -\frac{\Delta H}{T}$ sau $\frac{\Delta H}{T} = -\Delta S_{vecin.}$. Termenul ΔS este variația entropiei sistemului considerat $\Delta S_{sist.}$. Avem:

$$\frac{\Delta G}{T} = -\Delta S_{vecin.} - \Delta S_{sist.} = -(\Delta S_{vecin.} + \Delta S_{sist.}).$$

În paranteză avem entropia totală, care am văzut că în procesele spontane este mai mare decît zero. De aici rezultă că variația entalpiei libere ΔG este negativă, deoarece înaintea parantezei avem semnul minus.

La echilibru, modificarea (variația) entalpiei libere este nulă:

$$\Delta G = 0$$

Rezultă că deoarece $\Delta H - T \cdot \Delta S = 0$, *la echilibru avem:*

$$\Delta H = T \cdot \Delta S$$

Entropia se relevă ca o măsură a ireversibilității unui proces. Termenul $T \cdot \Delta S$ este acea parte din variația energiei totale, care în cursul procesului *nu poate fi transformată în lucru (mecanic, electric, chimic). Este „energia legată"* după cum s-a mai menționat. Această parte a energiei este pierdută ireversibil sub formă de căldură. Condiția optimă la transformarea căldurii în lucru, este aceea în care procesul decurge reversibil. *Entropia este o măsură a gradului de dezordine.* Procesele naturale tind spre o energie cît mai mică și o dezordine cît mai mare, *dezordinea maximă fiind starea cea mai probabilă.* Exemplu: starea gazoasă a unei substanțe are o entropie mai mare decît starea lichidă și aceasta o entropie mai mare decît starea solidă.

8.3. ECHILIBRUL CHIMIC

8.3.1. GENERALITĂȚI. LEGEA ACȚIUNII MASELOR. PRINCIPIUL LUI LE CHATELIER

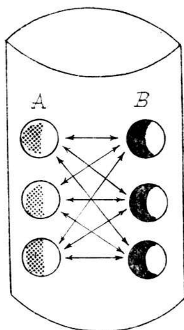
Să considerăm următoarea reacție chimică: *substanța A reacționează cu substanța B pentru a da substanțele C și D.*

Procesul are loc astfel: *moleculele substanței A se ciocnesc cu moleculele substanței B,* drept urmare *ele se desfac în atomi sau în fragmente de moleculă, după care are loc o recombinare într-un mod nou, formîndu-se moleculele C și D.*

Numărul de ciocniri este proporțional cu concentrația. Cu cît numărul de ciocniri ale moleculelor substanțelor A și B este mai mare, cu atît se vor forma mai multe molecule C și D.

Numărul de molecule ce reacționează în unitatea de timp reprezintă viteza reacției. Viteza reacției este deci *proporțională* cu concentrația, respectiv *cu produsul concentrațiilor substanțelor reactante.* În figura 8.3 este redată o demonstrație intuitivă, cinetică, a acestui fapt.

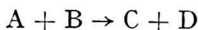
Pe măsură ce trece timpul se formează molecule C și D. Concentrația moleculelor A și B se micșorează, deci viteza de formare a moleculelor C și D scade în timp. Concomitent crește concentrația în moleculele C și D. *La rîndul lor și moleculele C și D se ciocnesc între ele, drept rezultat formîndu-se molecule A și B. Cu cît crește concentrația moleculelor nou*



Molecule A: ; Molecule B: ; Concentratia substantei A = 3 molecule in unitatea de volum. Concentratia substantei B = aceiasi. Numarul total de ciocniri : 3 × 3 = 9

Fig. 8.3. Viteza reacției este proporțională cu produsul concentrațiilor substanțelor reactante

formate C și D, cu atît crește și viteza reacției inverse de formare a moleculelor A și B din molecule C și D. La un moment dat viteza reacției directe



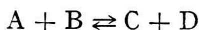
$$A + B \rightarrow C + D$$

este egală cu viteza reacției inverse:



$$C + D \rightarrow A + B$$

În acest moment s-a realizat „echilibrul", care se reprezintă prin două săgeți în sens invers:



$$A + B \rightleftarrows C + D$$

Din momentul atingerii echilibrului, proporțiile de molecule de diferite feluri rămîn constante. Într-un interval de timp dat, cîte molecule A și B reacționează între ele și trec în molecule C și D, tot atîtea molecule C și D reacționează între ele și trec în molecule A și B. Echilibrul este „dinamic". Reacțiile într-un sens și în celălalt continuă, proporția globală a moleculelor de fiecare fel rămîne însă constantă.

Expresiile cantitative ale echilibrului sînt: viteza reacției directe:

$$V_{dir.} = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

*în care k_1 este o constantă de proporționalitate** ce depinde de natura substanțelor ce reacționează, *iar [A] și [B], concentrațiile,* ce se scriu în paranteze pătrate. *Sensul fizic al constantei k_1 este: viteza reacției directe pentru concentrații egale cu unitatea* ale reactanților. Avem [A] = 1 și [B] = 1, deci $V_{dir.} = k_1 \cdot 1 \cdot 1 = k_1$.

---

* Această constantă de proporționalitate se numește „constantă de viteză".

Viteza reacției inverse:

$$V_{inv.} = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

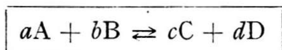
La echilibru avem:

$$V_{dir.} = V_{inv.}$$

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K$$

în care *raportul* $\frac{k_1}{k_2}$ *se înlocuiește cu o nouă constantă* K *numită „constantă de echilibru". Expresia dată se numește* **„legea acțiunii maselor"** *. *Pentru cazul general:*



$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

expresia constantei de echilibru este:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

concentrațiile se iau la o putere egală cu numărul de molecule ce reacționează din fiecare substanță.

Legea acțiunii maselor se formulează astfel: la echilibru, raportul dintre produsul concentrațiilor substanțelor ce rezultă din reacție și produsul concentrațiilor substanțelor ce reacționează este constant. Valoarea sa se numește constanta de echilibru (a se vedea și remarca privind puterile).

---

* Legea acțiunii maselor a fost formulată în anul 1867 de către suedezii Guldberg (matematician) și Vaage (chimist).

Convențional, reacțiile de echilibru se scriu astfel încît reacția ce are loc, de la stînga la dreapta, să fie exotermă.

Reacțiile de tipul descris se numesc reacții *„reversibile", adică pot avea loc în ambele sensuri.* Dacă luăm ca substanțe de plecare substanțele C și D, prin reacția dintre ele vor rezulta substanțele A și B.

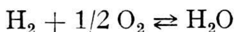
Există și reacții „ireversibile", adică reacții care se produc într-un singur sens. De exemplu reacția hidrogenului cu oxigenul pentru a forma apă, condusă la temperatura camerei (aprindere cu ajutorul unei flacări):



$$H_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow H_2O$$

După efectuarea reacției nu mai găsim nici o urmă de H_2 sau O_2. Hidrogenul și oxigenul pot sta împreună indefinit, fără a reacționa, datorită inerției chimice (v. 8.6). Ea a fost înlăturată prin încălzire.

De fapt și această reacție, ca toate reacțiile ireversibile, este o reacție reversibilă, de echilibru, echilibrul este însă deplasat mult spre dreapta, adică proporția substanțelor inițiale este practic nedecelabilă. Dacă se schimbă condițiile, caracterul reversibil poate fi observat. De pildă *dacă ne situăm la 2 000°C*, nu la temperatura camerei, *apa formată se descompune parțial* în H_2 și O_2, *are loc echilibrul:*



$$H_2 + 1/2\,O_2 \rightleftarrows H_2O$$

Factorii care influențează viteza de reacție și deci momentul atingerii echilibrului sînt: natura substanțelor ce reacționează, concentrația lor, presiunea, temperatura și prezența catalizatorilor.

Prin mărirea temperaturii, viteza de reacție crește, prin micșorarea ei viteza de reacție scade. Creșterea temperaturii mărește agitația termică deci mărește numărul de ciocniri. Pe de altă parte, *moleculele pot primi căldura așa-numită „de activare"* (despre care se va vorbi la 8.6.) *și devin „active", adică pot reacționa,*

învingîndu-se inerția. Cu cît temperatura este mai mare cu atît numărul „moleculelor active" crește. De fapt numai moleculele active reacționează dacă se ciocnesc, pentru formarea substanțelor noi *.

Catalizatorii sînt substanțe care măresc viteza de reacție. Adică atît viteza reacției directe cît și viteza reacției inverse. Prezența lor micșorează energia de activare. *Catalizatorii nu intră în reacție, sau dacă intră*, atunci *au numai rol* de *intermediar, la sfîrșit refăcîndu-se în forma lor inițială*, comportîndu-se deci ca și cînd nu ar fi intrat în reacție.

Ca și în cazul echilibrelor fizice și *echilibrele chimice se conformă legii naturale* cunoscute sub numele de *principiul lui Le Chatelier* (principiul diminuării constrîngerii): *cînd se modifică una din condițiile unui sistem în echilibru, echilibrul se deplasează în sensul acelei reacții prin care se diminuează modificarea produsă*.

Dacă se mărește temperatura, echilibrul se deplasează în sensul reacției care coboară temperatura, adică cea care decurge cu absorbție de căldură *(endotermă)*, *iar dacă se micșorează* temperatura, echilibrul se deplasează *în sensul reacției* care decurge cu degajare de căldură *(exotermă)*.

Dacă se mărește concentrația sau presiunea parțială ** *a unui component* al unui sistem în echilibru, *echilibrul se deplasează în sensul reacției prin care* componentul respectiv *este consumat. Dacă se mărește presiunea, are loc deplasarea echilibrului în sensul reacției prin care numărul de molecule scade*, ceea ce determină scăderea presiunii.

Micșorarea concentrației, respectiv a presiunii, are un *efect contrar*.

---

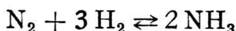
* *De aici reiese că, în mod riguros, în expresia legii acțiunii maselor în loc de „concentrații" ar trebui să se treacă, „activități", care reprezintă valori (ceva) mai mici decît concentrațiile.*

** Presiunea parțială a gazului reprezintă presiunea separată a fiecărui gaz dintr-un amestec.

Deplasarea echilibrului prin mărirea sau micşorarea concentraţiei uneia din substanţe poate determina transformarea integrală a substanţei care ne interesează.

8.3.2. EXEMPLE

1) *Iată un echilibru în fază gazoasă* *:



$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$

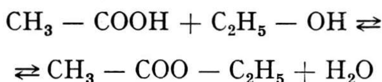
$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Este vorba despre sinteza amoniacului din elemente. ***Reacţia are loc cu scăderea numărului de molecule*** [de la 4 (una de N_2 şi 3 de H_2) la 2 (două de NH_3)], *deci* cu micşorarea presiunii. În conformitate cu principiul lui Le Chatelier ea *va fi favorizată de o mărire a presiunii*, proces ce se opune schimbării produse. În practică se lucrează la 300—1000 atmosfere, limitarea presiunii fiind determinată numai de rezistenţa materialelor de construcţie folosite în instalaţie.

Pe de altă parte, reacţia ***este exotermă***. Randamentele cele mai mari, conform principiului lui Le Chatelier se vor obţine la temperaturi joase. *La temperaturi joase însă viteza de reacţie este foarte mică datorită marii inerţii* chimice *a moleculei de N_2. Pentru a înlătura inerţia, se utilizează un catalizator* (fier spongios). *Totuşi*, pentru a avea o viteză de reacţie satisfăcătoare *temperatura nu se poate coborî sub 500°C.*

* *Se înţelege prin „fază" o porţiune omogenă în care are loc fenomenul, mărginită de rest, printr-o suprafaţă de separaţie.* Un *sistem „omogen" este alcătuit dintr-o singură fază*, de exemplu gaz sau lichid. Un *sistem „heterogen" este alcătuit din mai multe faze*; de exemplu, la 0,019°C apa reprezintă un sistem trifazic (este alcătuită din apă în stare de vapori, apă în stare lichidă şi apă în stare solidă — ghiaţă).

2). *Iată și un echilibru în fază lichidă:*



$$CH_3 - COOH + C_2H_5 - OH \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows CH_3 - COO - C_2H_5 + H_2O$$

Este vorba de *sinteza acetatului de etil din acid acetic și alcool etilic*. Constanta de echilibru este:

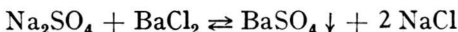
$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5] \cdot [H_2O]}{[CH_3COOH] \cdot [C_2H_5OH]}$$

Valoarea constantei de echilibru se obține făcîndu-se determinarea cantitativă a diferitelor specii, după atingerea echilibrului (este suficient a face determinarea directă numai a unor specii, celelalte se obțin prin diferență). S-a găsit că dacă se pornește de la 1 mol de acid acetic și 1 mol de alcool etilic, la atingerea echilibrului amestecul are 2/3 moli acetat de etil, 2/3 moli de apă, 1/3 moli acid acetic și 1/3 moli alcool etilic. Vom avea pentru *K*:

$$K = \frac{2/3 \cdot 2/3}{1/3 \cdot 1/3} = 4$$

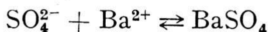
Pentru a obține un randament mai mare de acetat de etil, sub raportul reacției cît mai totale a alcoolului, adică pentru a deplasa echilibrul spre dreapta, se poate, de pildă, utiliza un exces de acid acetic. Dacă, de pildă, se iau 8 moli de acid acetic pentru 1 mol alcool etilic, acesta reacționează aproape complet (97%), găsindu-se 0,97 moli acetat de etil. De asemenea echilibrul poate fi deplasat (total) spre dreapta prin eliminarea apei (de pildă prin adausul unei substanțe higroscopice).

3). *Ca exemplu de echilibru heterogen vom da* o reacție de precipitare, și anume, *precipitarea sulfatului de bariu*, prin amestecul unei soluții de sulfat de sodiu cu o soluție de clorură de bariu:



$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightleftarrows BaSO_4 \downarrow + 2\,NaCl$$

Reacția este o reacție ionică. Ionii de SO_4^{2-} reacționează cu ionii de Ba^{2+} și se formează compusul greu solubil, sulfatul de bariu $BaSO_4$:



$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftarrows BaSO_4$$

Reacția este reversibilă, dar trecerea $BaSO_4$ *din fază solidă în soluție și invers nu depinde de cantitatea de* $BaSO_4$ ***precipitat. Putem adăuga, sau putem scoate*** *ceva* ***precipitat de sulfat de bariu, cantitatea de*** $BaSO_4$ ***aflată în soluție rămîne aceeași. Produsul*** *concentrațiilor* ***ionilor*** SO_4^{2-} ***și*** Ba^{2+} ***rămîne constant. El se numește „produs de solubilitate“*** și se notează cu P_{BaSO_4}. ***Legea acțiunii maselor se aplică aici numai în faza lichidă*** (soluția):

$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = P_{BaSO_4}$$

8.4. APLICAȚII ALE PRINCIPIILOR TERMODINAMICII ÎN CAZUL REACȚIILOR CHIMICE. TERMODINAMICA CHIMICĂ

a). **Termochimia.** *Termochimia este capitolul din termodinamica chimică ce are ca obiect aplicațiile principiului I al termodinamicii la schimburile de căldură ce însoțesc reacțiile chimice.*

La baza termochimiei stă legea lui Hess: ***cantitatea de căldură degajată sau absorbită în cursul unei transformări chimice* depinde numai de starea inițială și finală a sistemului***, și nu depinde de fazele intermediare ale reacției. Astfel, ***căldura necesară descompunerii unui corp compus, în elemente, este egală cu căldura degajată la formarea corpului compus din elemente. Rezultă că ecuațiile termochimice se pot aduna***

---

* După cum s-a arătat în 8.3 reacțiile care se produc cu degajare de căldură se numesc *exoterme* *iar cele care se produc cu* ***absorbție de*** *căldură se numesc endoterme.*

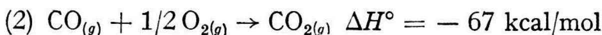
și scădea. Se oferă astfel posibilitatea obținerii prin calcul a unor entalpii necunoscute, pe baza unor entalpii stabilite experimental, cum sînt căldurile de ardere, ce se pot obține ușor cu ajutorul bombei calorimetrice.

Valorile se referă la condiții standard, adică la 25°C și 1 atmosferă, pentru 1 mol de substanță. Se precizează de asemenea stările de agregare (solidă se notează *s*, lichidă *l*, iar gazoasă *g*).

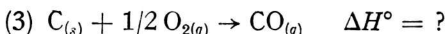
Exemplu. Cunoscînd entalpia standard de formare ΔH° a CO_2, și căldura de ardere a CO la CO_2, se cere să se afle entalpia de formare a CO. Avem:



$$(1)\quad C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^\circ = -94 \text{ kcal/mol}$$

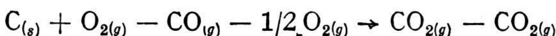


$$(2)\quad CO_{(g)} + 1/2\, O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^\circ = -67 \text{ kcal/mol}$$

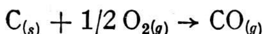


$$(3)\quad C_{(s)} + 1/2\, O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H^\circ = ?$$

Observăm că ecuația (3) rezultă scăzînd (2) din (1).



$$C_{(s)} + O_{2(g)} - CO_{(g)} - 1/2\, O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} - CO_{2(g)}$$



$$C_{(s)} + 1/2\, O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$$

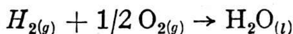
$$\Delta H^\circ = -94{,}0 - (-67{,}6) = -26{,}4 \text{ kcal/mol}$$

Entalpia de formare a CO este $-26{,}4$ kcal/mol

b). *Ca aplicație la principiul al II-lea al termodinamicii vom da un exemplu de calcul al entalpiei libere.* Variațiile entalpiei libere pot fi și ele adunate sau scăzute, la fel ca entalpiile.

Exemplu: Să se calculeze entalpia liberă de formare a apei lichide, din elemente, în condițiile standard.

Reacția este:



$$H_{2(g)} + 1/2\, O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$$

Avem din tabele:

$H_2O_{(l)}$: entalpia de formare standard $\Delta H^\circ = -68{,}3$ kcal/mol

$H_{2(g)}$: entropia $S^\circ = 31{,}2$ cal/grad · mol

$O_{2(g)}$: entropia $S^\circ = 49$ cal/grad · mol

$H_2O_{(l)}$: entropia $S^\circ = 16{,}7$ cal/grad · mol

Calculăm la început entropia de reacţie

$$\Delta S^\circ = suma\ S_{produşi} - suma\ S_{reactanţi} =$$

$$= 16{,}7 - \left(31{,}2 + \frac{49}{2}\right) = -\ 39\ \text{cal/grad/mol} =$$

$$= 0{,}039\ \text{kcal/grad} \cdot \text{mol}$$

Calculăm acum entalpia liberă:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S =$$

$$= -\ 68{,}3 - (-\ 0{,}039 \cdot 298) = -\ 56{,}7\ \text{kcal/mol}.$$

8.5. PRODUCEREA REACŢIILOR CHIMICE

Mai demult se credea că „forţa motrice" a reacţiilor chimice ar fi trecerea la o energie mai joasă, prin degajare de căldură, deci că singurele reacţii posibile ar fi reacţiile exoterme. *De fapt tendinţa spre o dezordine maximă este şi ea o a doua componentă a acestei forţe motrice. Sensul în care o reacţie decurge spontan este cel al micşorării entalpiei libere de reacţie:*

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}^{*}\ \textit{negativă}$$

* La *echilibru sînt prezente şi substanţele iniţiale şi substanţele finale, în concentraţii proporţionale cu stabilităţile lor.* Substanţele cu conţinut de entalpie liberă mai mic vor fi în proporţie mai mare, iar cele cu un conţinut de entalpie liberă mai mare, vor fi în proporţie mai mică. Aceasta datorită probabilităţii mai mari de existenţă a moleculelor mai stabile şi probabilităţii mai mici de existenţă a moleculelor mai puţin stabile. Fiind vorba de un număr imens de molecule, caracterul aleator (întîmplător) dispare şi probabilităţile devin certitudini, cifre exacte „constante". De aici „constanta de echilibru".

La reacţiile care au loc între substanţe solide sau lichide, ΔS este mic. Dacă şi temperatura este mică, termenul $T\Delta S$ poate fi neglijat. Semnul lui ΔG în acest caz este semnul lui ΔH, care adesea are valori negative între 50 şi 100 kcal/mol. Din acest motiv reacţiile endoterme nu se pot produce la temperaturi joase.

În reacţiile endoterme (ΔH pozitiv), termenul $T\Delta S$ trebuie să fie mai mare numeric decît ΔH, astfel ca ΔG să rămînă negativ. Este de prevăzut că reacţiile endoterme vor fi favorizate de valori T şi ΔS mari şi de reacţii în care se formează gaze.

Entalpia liberă de reacţie standard oferă posibilitatea unor prevederi aproximative:

ΔG° mai mic decît zero: reacţia este termodinamică posibilă.

ΔG° mai mare decît zero, dar mai mic decît 10 kcal/mol: prevedere îndoielnică, dar în condiţii speciale se pot obţine randamente mulţumitoare (de ex. fabricarea amoniacului la presiune foarte mare, cînd ΔG° devine negativ).

ΔG° mai mare decît 10 kcal/mol: prevederea este nefavorabilă.

Entalpia este un factor energetic. *O reacţie reversibilă poate fi făcută totală şi* independent de variaţia energiei, respectiv *prin deplasarea echilibrului*. Aceasta se poate realiza, fie prin scoaterea unui component din sistem (precipitare sau trecere în stare de vapori), fie prin mărirea concentraţiei unuia din componenţi.

8.6. CINETICA CHIMICĂ

8.6.1. GENERALITĂŢI

Cinetica chimică are drept obiect determinarea şi interpretarea vitezelor de reacţie. Prin ***viteză de reacţie*** *se înţelege modificarea concentraţiei compo-*

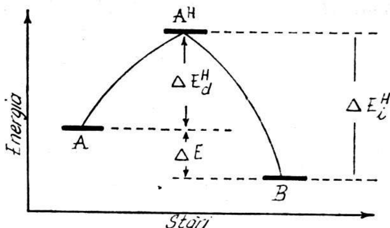
nentului urmărit în unitatea de timp * (a se vedea de asemenea paragraful privind echilibrul chimic). O altă noțiune importantă este ordinul de reacție. *O reacție la care ia parte o singură moleculă de reactant se numește de ordinul I. De ordinul II este o reacție care are loc între două molecule. Ordinul de reacție* se obține pe baza măsurării vitezei de reacție și prin aplicarea unor expresii de calcul adecvate. *Este o mărime formală. Molecularitatea reacției, adică numărul de molecule de diferite feluri care se ciocnesc pentru formarea produșilor de reacție, poate să nu concorde cu ordinul de reacție. Cunoașterea „mecanismului" intim „de reacție" este de importanță deosebită pentru stăpînirea reacțiilor.*

8.6.2. INERȚIA CHIMICĂ

Inerția chimică poate face să coexiste, nedefinit, *într-un echilibru aparent, două substanțe*. După îndepărtarea inerției, prin încălzire sau prin alte căi, reacția poate fi foarte energică, nemairămînînd nici urmă din reactanți. De pildă reacția $H_2 + 1/2\ O \rightarrow H_2O$. *Activarea acestor substanțe se face dîndu-le din exterior, așa-numita „energie de activare". Substanțele astfel „activate" reacționează, rezultînd produșii* de reacție *și* concomitent *se degajă căldura absorbită pentru activare* + *o cantitate de căldură* (energie) *egală cu diferența dintre conținuturile de căldură ale substan-*

* Dacă se urmărește unul din componenții inițiali, concentrația sa descrește în timp. *Expresia descreșterii concentrației în timp este* $v = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$ în care Δc este diferența între concentrația inițială și cea finală a reactantului luat în considerare. Fiindcă viteza scade în timp (odată cu micșorarea concentrației), ea se reprezintă cel mai bine prin derivata descreșterii concentrației în raport de timp, care este cîtul dintre creșterea infinit de mică a concentrației (dc) și creșterea infinit de mică, corespunzătoare, a timpului (dt):

$$v = -\frac{dc}{dt}$$

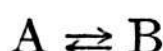


ΔE_d^H : energia de activare a reacției directe.
ΔE_i^H : energia de activare a reacției inverse.
ΔE : căldura degajată în timpul reacției directe, sau respectiv căldura absorbită în timpul reacției inverse.
A^H : molecula activată (stare de tranziție)

Fig. 8.4. ***Reacția reversibilă*** $A \rightleftarrows B$

țelor finale și ale celor inițiale. Ne-am referit aici la reacțiile exoterme. În cazul reacțiilor endoterme, se recuperează numai o parte din energia de activare.

Avem reacția reversibilă:



$$A \rightleftarrows B$$

Situația este ilustrată în figura 8.4.

8.7. OXIDARE ȘI REDUCERE

8.7.1. GENERALITĂȚI

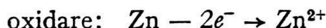
Prin oxidare se înțelege reacția (procesul) prin care un atom, un compus (respectiv unul sau mai mulți atomi din compoziția acestuia), *sau un ion, pierd electroni* *.

---

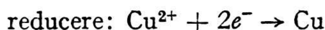
* Aceasta este concepția actuală privind reacțiile de oxidare. Termenul a rămas de pe vremea cînd prin oxidare se înțelegea combinarea cu oxigenul. Mai tîrziu s-a văzut că și prin alte procese se produce aceeași modificare a stării atomilor, și această modificare a fost numită oxidare.

Prin *r e d u c e r e* *se înțelege reacția (procesul) prin care un atom, un compus, sau un ion cîștigă electroni.*

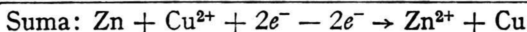
Un exemplu simplu este reacția dintre zinc și sulfatul de cupru, descrisă în 8.1.3, și pe care o scriem din nou:



oxidare: $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$



reducere: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$



Suma: $Zn + Cu^{2+} + 2e^- - 2e^- \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

Atomii de Zn pierd doi electroni și se oxidează la ioni Zn^{2+}, *iar ionii* Cu^{2+} *cîștigă doi electroni și se reduc la atomi de Cu.*

După cum se vede, reacția de oxidare este însoțită de **o** reacție de reducere și invers, reacția de reducere este însoțită de o reacție de oxidare.

Reacția globală se numește de *o x i d o-r e d u c e r e.*

Nu poate exista oxidare fără reducere și nici reducere fără oxidare.

Partenerul care pierde electroni se numește reducător, el se oxidează prin reacție; iar cel care cîștigă electroni se numește oxidant, el se reduce prin reacție.

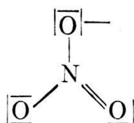
Numărul electronilor cedați trebuie să fie egal cu numărul electronilor primiți.

Coeficienții stoechiometrici ai partenerilor, în reacțiile de oxido-reducere, se pot stabili ușor pe baza utilizării numerelor de oxidare, sau și mai bine, a stărilor de oxidare.

8.7.2. NUMĂR DE OXIDARE. STARE DE OXIDARE

Prin *n u m ă r d e o x i d a r e* *se înțelege numărul de electroni pe care trebuie să-i capteze un ion pozitiv sau să-i elibereze un ion negativ pentru a se forma atomul neutru* al elementului. Numărul de oxidare este pozitiv pentru ioni pozitivi și negativ pentru ioni negativi. Astfel, numărul de oxidare al fierului Fe^{2+} este $+2$,

al clorului Cl^- este — 1. *Conceptul se extinde și la ionii poliatomici, ca de exemplu ionul carbonat* CO_3^{2-}, *care are numărul de oxidare — 2, sau ionul amoniu* NH_4^+, *care are numărul de oxidare + 1. El a fost extins oarecum artificial și la compușii covalenți, considerînd că electronii ce formează legăturile sînt deplasați spre atomii mai electronegativi, molecula fiind considerată ca alcătuită din ioni monoatomici astfel formați. Conceptul* de număr de oxidare *este foarte util în stabilirea coeficienților* partenerilor *în reacțiile de oxido-reducere și în definirea descriptivă a substanțelor. Pentru a se* evita și *înlătura orice comentariu privind tipul legăturii implicate, este preferabil a folosi termenul de* s t a r e d e o x i d a r e *în locul celui de număr de oxidare. S t a r e a d e o x i d a r e a unui atom sau ion se poate identifica cu numărul de electroni proprii implicați în formarea de legături ionice, covalente sau dative.* „Starea de oxidare" este de preferat termenului de „valență", deoarece înlătură posibilitatea ambiguității. De exemplu, în ionul azotat NO_3^-, atomul de azot are valența patru, fiind legat de trei atomi de oxigen prin 4 legături (din care una dativă). Pe de altă parte, cu toate acestea starea de oxidare este + V:



Electronii proprii angajați în legături de către azot sînt deplasați spre atomii de oxigen, mai electronegativi. Deci starea de oxidare a azotului este pozitivă. Avem starea de oxidare + II față de atomul de oxigen dublu legat, de asemenea starea de oxidare + II față de un atom de oxigen cu care azotul este legat dativ și starea de oxidare + I față de ultimul atom de oxigen care a primit electronul anionic de la proton. Total + V. *Oxigenul are* electronii perechilor de legătură deplasați spre el. *Starea* sa *de oxidare* este *întotdeauna negativă — II față de orice partener, cu excepția fluorului*"

care este singurul element mai electronegativ decît el. Astfel *în* OF_2, *oxigenul are starea de oxidare* $+ II$. *Hidrogenul în combinațiile sale cu nemetalele are întotdeauna starea de oxidare* $+ I$. *Numai în hidrurile metalice are starea de oxidare* $- I$. *În cazul corpurilor simple, sau în cazul legării între ei a atomilor de același fel, electronii se distribuie perfect simetric între atomi și starea de oxidare corespunzătoare legăturii respective este zero. Este posibil a stabili starea de oxidare a unui atom oarecare într-o substanță de structură chiar necunoscută*, deci fără a cunoaște modul de legare a atomilor în moleculă, *dacă cunoaștem stările de oxidare ale celorlalți atomi din moleculă. Se face astfel suma algebrică a acestor stări de oxidare. Numărul rezultat, cu semn schimbat, este tocmai starea de oxidare a atomului considerat.*

Exemple: 1. Să se afle starea de oxidare a manganului în $KMnO_4$. Starea de oxidare a ionului K^+ este $+ I$. Starea de oxidare a oxigenului este $- II$. Avem $1 + [4 \cdot (-2)] = -7$. Deci Mn are starea de oxidare $+ VII$.

2. Să se afle starea de oxidare a oxigenului în apa oxigenată H_2O_2. În moleculă avem o legătură O—O deoarece celelalte legături sînt satisfăcute cu atomii de hidrogen, deci starea de oxidare a oxigenului este $- I$, (structura moleculei este H—O—O—H).

Starea de oxidare poate fi stabilită și fără a ști nimic despre structura substanței, pe baza stării de oxidare a hidrogenului care este $+ I$ $(2 \cdot 1 = 2)$, de unde starea de oxidare a unui atom de oxigen este $- I$.

Dăm, în continuare, stările de oxidare ale cîtorva elemente în unele combinații mai importante ale lor:

Hidrogenul, H: $H^{+I}X$, MeH^{-I}

Oxigenul, O : H_2O^{-II}, Na_2O^{-II}, $H_2O_2^{-I}$, F_2O^{+II}

Azotul, N : $N^{-III}H_3$, $N^{-I}H_2OH$, $N_2^{+I}O$, $N^{+II}O$,

$HN^{+III}O_2$, $N_2^{+III}O_3$, $N_2^{+IV}O_4$, $HN^{+V}O_3$

Sulful, S: H_2S^{-II}, $H_2S_2^{+II}O_3$, $H_2S_2^{+III}O_4$, $H_2S^{+IV}O_3$,

$H_2S_2^{\overset{+V}{-I}}O_3$, $H_2S^{+VI}O_4$, FeS_2^{-I}

Carbonulul, C: $C^{-IV}H_4$, $C^{-II}H_3OH$, HC^0HO, $HC^{+II}OOH$,

$C^{+II}O$, $C^{+II}HI_3$, $C^{+IV}O_2$, $C_6H_5C^{-III}H_3$

Clorulul, Cl: HCl^{-I}, $KCl^{+I}O$, $KCl^{+V}O_3$, $KCl^{+VII}O_4$

Manganul, Mn: $Mn^{+II}O$, $Mn_2^{+III}O_3$, $Mn^{+IV}O_2$, $K_2Mn^{+VI}O_4$,

$KMn^{+VII}O_4$

Fierul, Fe: $Fe^{+II}O$, $Fe_2^{+III}O_3$, $Fe^{+II}S_2$, Fe_3O_4 este

un oxid mixt: $(Fe^{+II}O_2 \cdot Fe_2^{+III}O_3)$

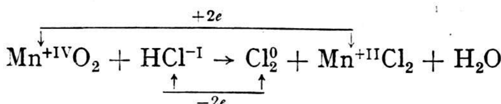
8.7.3. CALCULUL COEFICIENȚILOR ÎN REACȚIILE DE OXIDO-REDUCERE (REDOX)

Prin oxidare, starea de oxidare crește în valoare algebrică, iar prin reducere, scade în valoare algebrică. Scăderea totală a stărilor de oxidare prin reducere — respectiv suma totalului de electroni primiți — *trebuie să fie egală cu creșterea totală a stărilor de oxidare prin oxidare* — respectiv suma totalului de electroni cedați—. Aceasta se realizează prin găsirea celui mai mic multiplu comun între variația stării de oxidare a reducătorului (adică numărul de electroni cedați de aceasta) și variația stării de oxidare a oxidantului (adică numărul de electroni primiți de aceasta). În general, cel mai mic multiplu comun este tocmai produsul acestor două valori. Coeficientul stoechiometric al unui partener rezultă prin împărțirea celui mai mic multiplu comun cu variația numărului de oxidare al partenerului respectiv. Reiese că în mod obișnuit, coeficienții se

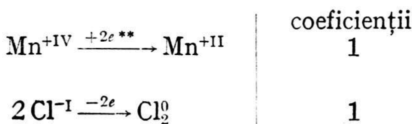
pot stabili uşor: *coeficientul substanţei care se oxidează (reducătorul) este egal cu variaţia stării de oxidare a oxidantului (respectiv cu numărul de electroni primiţi) şi invers, coeficientul substanţei care se reduce (oxidantul) este egal cu variaţia stării de oxidare (respectiv numărul de electroni cedaţi) a reducătorului.* Dacă reacţionează, sau rezultă, molecule avînd mai mulţi atomi de acelaşi fel, faptul trebuie avut în vedere la alcătuirea schemei de oxido-reducere. De asemenea trebuie să se aibă în vedere faptul că în reacţiile de oxido-reducere adesea mai participă (sau rezultă) acizi, baze sau apă.

Iată cîteva exemple:

I. *Oxidarea acidului clorhidric cu bioxid de mangan* *



$$Mn^{+IV}O_2 + HCl^{-I} \rightarrow Cl_2^0 + Mn^{+II}Cl_2 + H_2O$$



	coeficienţii
$Mn^{+IV} \xrightarrow{+2e\ **} Mn^{+II}$	1
$2\,Cl^{-I} \xrightarrow{-2e} Cl_2^0$	1

În ceea ce priveşte reducătorul, respectiv HCl, întrucît rezultă Cl_2, în ecuaţia a doua din schema de oxido-reducere se vor lua doi ioni Cl^-. Coeficienţii sînt 1 pentru MnO_2 şi 2 pentru HCl. Deoarece se formează $MnCl_2$, mai sînt necesare încă două molecule de HCl. Rezultă două molecule de apă deoarece în membrul stîng avem doi atomi de oxigen.

Ecuaţia completă, cu coeficienţii partenerilor, este:

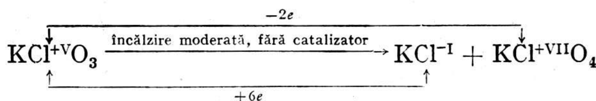


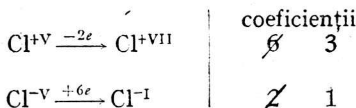
$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2\,H_2O$$

* *Reacţia este folosită pentru obţinerea în laborator a clorului.*

** Electronii se notează cu *e*. Notaţia uzuală este *e*-. Pentru motive de simplitate noi vom nota în acest capitol doar *e*.

2. *Formarea* $KClO_4$ *din* $KClO_3$ este un exemplu de autooxidoreducere sau, cum se mai numește, disproporționare *:



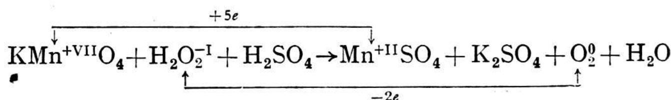


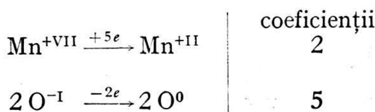
Coeficienții rezultați sînt 6 și 2, respectiv după simplificare 3 și 1. Pentru 1 mol $KClO_3$ ce se reduce la KCl, 3 moli $KClO_3$ se oxidează la $KClO_4$:



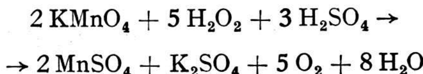
$$4\,KClO_3 \rightarrow KCl + 3\,KClO_4$$

3. *Reducerea* $KMnO_4$ *cu* H_2O_2 *în mediu acid.*





Deoarece în membrul drept avem 3 anioni SO_4^{2-}, trebuie să luăm în membrul stîng 3 moli de H_2SO_4. În stînga sînt 16 atomi de hidrogen, deci în dreapta vom scrie $8\,H_2O$. Avem:

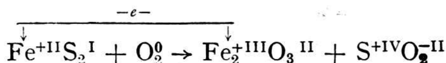


$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow$$

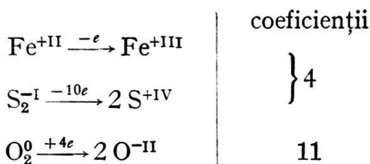
$$\rightarrow 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 5\,O_2 + 8\,H_2O$$

* *Reacția este folosită ca metodă de obținerea percloratului de potasiu* $KClO_4$.

4. *Oxidarea piritei* *

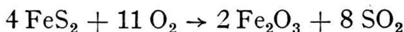


$$Fe^{+II}S_2^{-I} + O_2^0 \rightarrow Fe_2^{+III}O_3^{-II} + S^{+IV}O_2^{-II}$$



	coeficienții
$Fe^{+II} \xrightarrow{-e} Fe^{+III}$	} 4
$S_2^{-I} \xrightarrow{-10e} 2\,S^{+IV}$	
$O_2^0 \xrightarrow{+4e} 2\,O^{-II}$	11

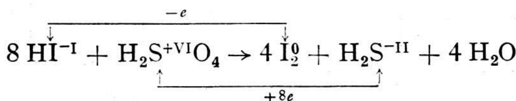
În acest caz din aceeași moleculă se oxidează și Fe și S. Avem:



$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$

Să verificăm numărul de atomi de oxigen: În stînga 22, în dreapta 22. În exemplele următoare, nu mai întocmim schema de primire și cedare de electroni. Coeficienții îi vom calcula direct pe baza variației stărilor de oxidare.

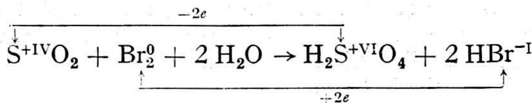
5. ***Oxidarea acidului iodhidric cu acid sulfuric concentrat*** **



$$8\,HI^{-I} + H_2S^{+VI}O_4 \rightarrow 4\,I_2^0 + H_2S^{-II} + 4\,H_2O$$

($-e$ de la I la I_2; $+8e$ de la S^{+VI} la S^{-II})

6. *Oxidarea bioxidului de sulf cu brom:*



$$S^{+IV}O_2 + Br_2^0 + 2\,H_2O \rightarrow H_2S^{+VI}O_4 + 2\,HBr^{-I}$$

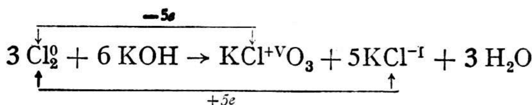
($-2e$ de la S^{+IV} la S^{+VI}; $+2e$ de la Br_2^0 la Br^{-I})

---

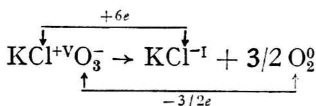
* Este *reacția foarte importantă de ardere a piritei în scopul obținerii* Fe_2O_3 *pentru furnal și a* SO_2 *pentru fabricarea acidului sulfuric.*

** **Reacția arată de ce nu se poate obține acid iodhidric în același mod ca și acidul clorhidric, prin deplasare cu H_2SO_4 concentrat.**

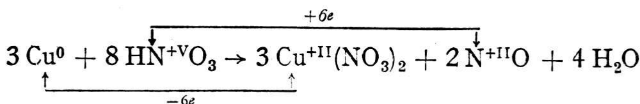
7. *Obținerea* $KClO_3$*:



8. *Obținerea oxigenului din* $KClO_3$ *la cald***:



9. *Oxidarea cuprului cu acid azotic****:



8.8. ACIZI ȘI BAZE

8.8.1. TEORIA DISOCIAȚIEI IONICE

Arrhenius, care a elaborat teoria disociației ionice a electroliților în soluție apoasă, a dat prima definiție modernă a acizilor și bazelor (1887). *Conform acestei teorii, acizii sînt substanțe care în soluție apoasă se ionizează cu formare de ioni* H^+, *iar bazele cu formare de ioni* OH^-.

Prin reacția dintre acizi și baze (neutralizare), rezultă o sare și apă. În consecință, sărurile sînt substanțe care se ionizează cu formarea altor ioni decît H^+ și OH^-. Anionii sării sînt anionii acidului, iar cationii sării sînt cationii bazei.

---

* Este *metoda preparativă folosită pentru* $KClO_3$.

** Este *metoda de laborator principală pentru obținerea oxigenului.* Reacția se execută în prezență de MnO_2 drept catalizator.

*** Cuprul nu se dizolvă decît în acizi oxidanți.

8.8.2. TEORIA TRANSFERULUI DE PROTONI

Cu patruzeci de ani mai tîrziu, Brönsted și independent de acesta Lowry (1923), propun o teorie nouă, mai cuprinzătoare, care alături de teoria și mai cuprinzătoare a lui Lewis (1923), pe care o vom expune ceva mai departe, reprezintă teoriile valabile și în prezent.

Conform teoriei Brönsted-Lowry, bazele sînt nu numai substanțele care în soluție apoasă formează ioni OH^-, ci *toate speciile chimice (nu numai molecule ci și ioni) care leagă (acceptă) protoni (cu formare de legături dative). Acizii sînt speciile chimice care pun în libertate protoni (ioni de hidrogen)*. Nu este necesară prezența apei, a ionilor H^+ sau OH^-.

Reacția dintre un acid și o bază (neutralizarea) *este un transfer de protoni.*

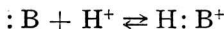
Un acid este cu atît mai tare, cu cît pune mai ușor în libertate un proton, o bază este cu atît mai tare, cu cît leagă (acceptă) *mai puternic protonul.*

Pierzînd un proton, acidul H : A *se transformă în baza* : A^-. *Combinîndu-se cu un proton, baza* : A^- *se transformă în acidul* H : A



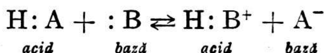
$$H:A \rightleftarrows H^+ + :A^-$$

La fel, legînd un proton, baza : B *trece în acidul* H: B^+ *și respectiv, pierzînd un proton, acidul* H: B^+ *trece în baza* : B



$$:B + H^+ \rightleftarrows H:B^+$$

Reacția globală dintre acidul H : A și baza : B *este:*



$$\underset{acid}{H:A} + \underset{bază}{:B} \rightleftarrows \underset{acid}{H:B^+} + \underset{bază}{A^-}$$

Baza : A^- *este baza conjugată a acidului* H : A, *iar acidul* H : B^+ *este acidul conjugat al bazei* : B. *Și invers, rezultă că acidul* H : A *este acidul conjugat al bazei* : A^-, *iar* : B *este baza conjugată a acidului* H: B^+.

Luînd în considerare noțiunea de tărie, definită mai sus, se poate spune că un acid este cu atît mai tare, cu cît baza sa conjugată este mai slabă, și invers.

Reacția acid-bază poate fi formulată pe scurt astfel: *un acid reacționează cu o bază pentru a forma un acid mai slab (corespunzător—conjugat—bazei) și o bază mai slabă (corespunzătoare — conjugată — acidului).*

După cum se vede în concepția teoriei transferului de protoni, noțiunea de „*s a r e*" nu este necesară și își pierde chiar sensul.

E x e m p l e   d e   a c i z i   ș i   b a z e:



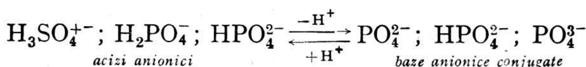
$$HCl;\ H_2SO_4;\ CH_3COOH;\ H_2O \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} HO^-;$$

acizi molecule neutre



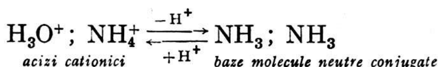
$$HSO_4^-;\ CH_3COO^-;\ HO^-$$

baze anionice conjugate



$$H_3SO_4^{+-};\ H_2PO_4^-;\ HPO_4^{2-} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} PO_4^{2-};\ HPO_4^{2-};\ PO_4^{3-}$$

acizi anionici — *baze anionice conjugate*



$$H_3O^+;\ NH_4^+ \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} NH_3;\ NH_3$$

acizi cationici — *baze molecule neutre conjugate*

Unele substanțe pot fie ceda, fie accepta protoni, în funcție de partener. Aceste substanțe sînt amfotere (sau ***a m f i p r o t i c e***). ***O astfel de substanță este apa.***

Dacă unul din reactanți este luat în proporție mult mai mare decît celălalt, el poate fi considerat ca solvent.

Vom da, în continuare, o serie de exemple în care unul din reactanți este apa. Se știe că apa este solventul cel mai la îndemînă.

A p a   c a   b a z ă:

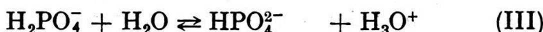


$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (I)$$

acid — bază — bază — acid



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+ \qquad (II)$$



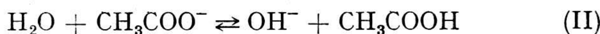
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad (III)$$

În concepția teoriei disociației ionice, dacă considerăm apa în exces (solvent), reacția (I) în sensul direct(→) corespunde ionizării acidului slab CH_3COOH *în mediu apos, iar în sensul invers (←) deplasării acidului slab cu un acid tare. Reacția (II) în sensul direct (→) corespunde hidrolizei * sărurilor de amoniu, iar în sensul invers (←) neutralizării* NH_3 *cu un acid tare. Reacția (III) în sensul direct (→) corespunde ionizării fosfatului monosodic, iar în sensul invers (←) formării fosfatului primar din secundar* (deplasare).

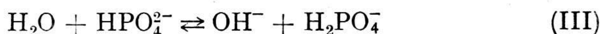
Apa ca acid:



$$\underset{acid}{H_2O} + \underset{bază}{NH_3} \rightleftarrows \underset{bază}{OH^-} + \underset{acid}{NH_4^+} \qquad (I)$$



$$H_2O + CH_3COO^- \rightleftarrows OH^- + CH_3COOH \qquad (II)$$



$$H_2O + HPO_4^{2-} \rightleftarrows OH^- + H_2PO_4^- \qquad (III)$$

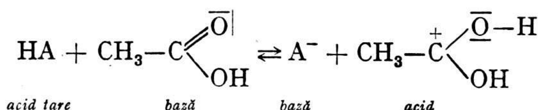
În concepția teoriei disociației ionice reacțiile în sensul direct (→) sînt: (I) ionizarea NH_3, *(II) hidroliza* CH_3COO^-, *(III) hidroliza* HPO_4^{2-}; *iar în sensul invers (←) sînt respectiv: deplasarea* NH_3 *din sărurile de amoniu (I), neutralizarea* CH_3COOH *(II), neutralizarea* $H_2PO_4^-$ *în treapta a doua (III).*

Apa are un efect de nivelare a diverșilor acizi tari. La dizolvarea acestora în apă, se formează în toate cazurile ioni H_3O^+. De exemplu: $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$. Deci *în apă nu poate exista un acid mai tare ca ionul de hidroniu* H_3O^+. *Analog,* apa nivelează toate bazele tari, *neputînd exista* în apă *o bază mai tare ca ionul* OH^-.

---

* „*Hidroliza sărurilor*" ce se produce în tendința reformării acizilor și bazelor slabe (puțin ionizate) este o reacție importantă în chimia anorganică.

Efectul nivelării acizilor tari *poate fi eliminat folosind un solvent mai acid decît apa, ca de exemplu acidul acetic anhidru (care ca și aceasta este amfiprotic):*



Astfel, de pildă, *acidul azotic și acidul percloric* care se comportă *la fel de tari în soluție apoasă, la dizolvarea în acid acetic se diferențiază net.* La aceeași concentrație *acidul percloric este apreciabil mai tare* ca acidul azotic. *În acid sulfuric pînă și acidul azotic se comportă ca bază.*

În cazul bazelor tari nivelarea se înlătură analog. Acizii slabi în soluție apoasă, pot fi făcuți tari prin dizolvarea în amoniac lichid. Astfel acidul acetic devine la fel de tare ca acidul sulfuric. Acidul cel mai tare în amoniac lichid, este ionul NH_4^+.

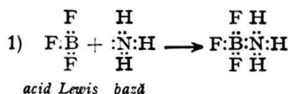
8.8.3. ACIZI ȘI BAZE LEWIS

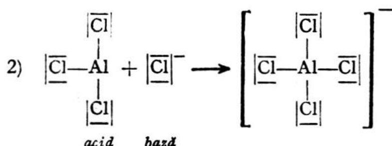
În timp ce teoria Brönsted-Lowry extinde definiția bazelor dincolo de limitele teoriei lui Arrhenius, teoria lui *Lewis extinde definiția acizilor.*

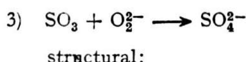
După Lewis, a c i z i i sînt substanțe care p o t a c c e p t a o p e r e c h e d e e l e c t r o n i, bazele fiind substanțe care pot furniza o pereche de electroni pentru formarea unei legături dative. Reacția acido-bazică (neutralizarea) *constă din legarea electronilor bazei de către acid.*

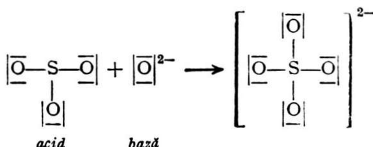
Toate bazele Brönsted-Lowry sînt și baze Lewis avînd o pereche de electroni neparticipanți. *Nu toți acizii Brönsted-Lowry sînt în mod necesar și acizi Lewis.* De pildă, în sensul obișnuit (Arrhenius), acizii sînt substanțe ca HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_2S etc. La aceștia, conform teoriei Brönsted-Lowry, se mai adaugă ionii NH_4^+, H_3O^+, HSO_4^- etc. Nici una din aceste specii chimice nu este un acid Lewis, deoarece nu poate accepta electroni (neavînd orbitali liberi). *Acizi Lewis sînt: protonul* H^+, *apoi o serie de compuși aprotici ca de exemplu* BF_3, $AlCl_3$, SO_3, SO_2, *cationi metalici etc., care au un deficit de electroni în stratul de valență.* De aceea, *cînd se vorbește despre un acid Lewis,*

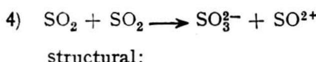
acest lucru trebuie precizat. Cînd nu se precizează, se subînțelege că este vorba despre un acid protonic (conținînd hidrogen în moleculă). Exemple:

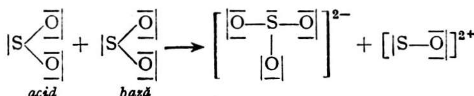


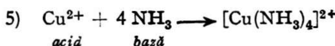


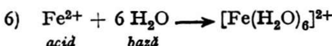










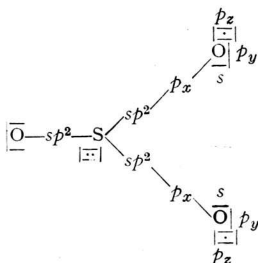


Borul în BF_3 și aluminiul în $AlCl_3$ au numai cîte trei prechi de electroni în stratul de valență, de aceea leagă specii ca NH_3 sau Cl^- avînd perechi de electroni neparticipanți.

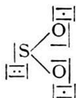
Pentru SO_3 *și* SO_2 *s-au dat numai una din structurile aflate în rezonanță* cu alte 3 analoage și respectiv încă 2 structuri avînd fiecare cîte o dublă legătură S = O. *Structurile date scot în evidență caracterul de acid Lewis al moleculei de* SO_3, *datorită deficitului a*

doi electroni și caracterul de acid și de bază Lewis al moleculei de SO_2, *avînd pe de o parte un deficit de doi electroni și pe de altă parte o pereche de electroni neparticipanți.* Celelalte structuri aflate în rezonanță nu permit relevarea caracterului acid sau bazic, reprezentarea însă conform metodei orbitalilor moleculari, în afara avantajului redării substanțelor într-o singură formulă, reflectă și această comportare, demonstrînd superioritatea și avantajele metodei.

Trioxidul de sulf, SO_3, este o moleculă relativ stabilă, datorită hibridizării sp^2 și existenței unor electroni π. Pentru ansamblul moleculei lipsesc însă 2 electroni datorită faptului că cei 3 orbitali moleculari extinși rezultînd din contopirea orbitalului p_z al atomului de sulf cu orbitalii p_z a doi din cei trei atomi de oxigen, sînt ocupați cu patru electroni:



Molecula de bioxid de sulf, SO_2, diferă de molecula SO_3 prin aceea că, perechea de electroni sp^2 angajată în legătura dativă devine pereche de electroni neparticipanți:



Moleculele de NH_3 și H_2O *se leagă prin legături dative pe orbitalii lipsiți de electroni ai cationilor* Cu^{2+} *și* Fe^{2+} *care din acest motiv sînt acizi Lewis.*

8.8.4. ACIZI ȘI BAZE DUPĂ USANOVICI

După Usanovici (1939) generalizarea este și mai mare. Conform teoriei sale, acizii sînt substanțele care pot ceda cationi sau pot accepta anioni, iar bazele sînt substanțe care pot ceda anioni sau pot accepta

cationi. După această teorie, la categoria acizi se mai adaugă toţi cationii care se pot combina cu OH^-, S^{2-}, etc., formînd hidroxizi, sulfuri etc., şi la categoria baze toţi anionii care se unesc cu ionii H^+, Me^{n+}, etc., formînd substanţe de tipul H_nA, Me_mA_n etc.

Noţiunea de sare îşi recapătă sens şi importanţă în cadrul teoriilor Lewis şi a lui Usanovici.

8.8.5. ACIZI DURI ŞI MOI

Recent, R.G. Pearson (1963) a propus caracterizarea acizilor şi bazelor ca „d u r e" ori „m o i". Baze „dure" sînt acelea care reţin strîns electronii, atomul donor poate fi N, O, sau F, cu electronegativitate mare şi polarizabilitate joasă. Ele preferă a se lega cu protonul de volum mic. *Bazele „moi"* sînt bazele care au ca atom donor P, S, I, Br, Cl sau C, cu electronegativitate mai joasă şi polarizabilitate mare şi care *reţin slab electronii de valenţă.* Acizii „duri" au ca atom acceptor un atom lipsit de electroni neparticipanţi în stratul de valenţă, de volum mic şi sarcină pozitivă mare. Acizii „moi" au atomul acceptor de volum mare, sarcină pozitivă mică şi posedă electroni neparticipanţi externi. *Acizii „duri" au o capacitate de atracţie puternică pentru electroni iar cei „moi", redusă.*

Exemple:

— baze dure: H_2O, HO^-, F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-, NH_3, alcooli

— baze moi: I^-, SCN^-, tioli, tioeteri, CN^-, H^-, radicali organici

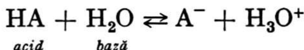
— acizi duri: H^+, cationi ai metalelor alcaline şi ai metalelor alcalino-pămîntoase, Al^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Sn^{4+}, UO_2^{2+}, BF_3, $AlCl_3$, AlH_3, SO_3, Cl^{7+}, Cr^{6+}, molecule ce dau legături de hidrogen,

— acizi moi: Cu^+, Ag^+, Hg_2^{2+}, Au^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, Pt^{4+}, I_2, Br_2, ICN^-, $InCl_3$, trinitrobenzen, atomi metalici etc.

8.8.6. CÎTEVA RELAŢII CANTITATIVE

8.8.6.1. CONSTANTA DE ACIDITATE **(IONIZARE)** A ACIZILOR SLABI

Dacă aplicăm legea acţiunii maselor în cazul echilibrului:



$$\underset{acid}{HA} + \underset{bază}{H_2O} \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

avem:

$$K = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]}$$

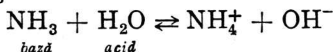
Dacă soluția este diluată, concentrația solventului, în cazul nostru *apa*, de la numitor, *poate fi considerată constantă și poate fi înglobată în constanta de echilibru, rezultînd o nouă* mărime *constantă* K_a, *numită* c o n s t a n t ă d e a c i d i t a t e (sau de ionizare) a acidului slab HA:

$$K \cdot [H_2O] = \boxed{\frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = K_a}$$

Constanta de aciditate K_a poate fi obținută comod pe baza determinării concentrației ionilor de hidroniu H_3O^+, ce se realizează ușor pe cale electrochimică (potențiometric) *. În relația dată se vede că dacă $[A^-] = [HA]$, atunci $K_a = [H_3O^+]$. Adică, *constanta de aciditate este egală cu concentrația ionilor de hidroniu* H_3O^+ *a soluției de acid slab „neutralizat pe jumătate" cu o bază tare.* În acest caz $[A^-]$ respectiv concentrația sării formate $= [HA]$ respectiv concentrația acidului rămas neneutralizat ($[A^-]$ rezultat din disocierea acidului rămas neneutralizat este neglijabil.

8.8.6.2. CONSTANTA DE BAZICITATE A BAZELOR SLABE

La baze situația este analoagă. Aici *se definește o constantă de bazicitate* K_b. Să luăm exemplul amoniacului NH_3:



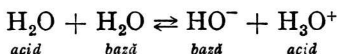
$$\underset{bază}{NH_3} + \underset{acid}{H_2O} \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3] \cdot [H_2O]}; \; K \cdot [H_2O] = \boxed{\frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = K_b}$$

* Aparatura are la bază o pilă electrică compusă din două semielemente de hidrogen, unul standard și cel de-al doilea conținînd soluția acidului.

8.8.6.3. PRODUSUL IONIC AL APEI. pH-UL

Apa fiind o substanță *amfiprotică* (amfoteră), atît în apa pură cît și în orice soluție apoasă, *are loc echilibrul:*



$$\underset{acid}{H_2O} + \underset{bază}{H_2O} \rightleftarrows \underset{bază}{HO^-} + \underset{acid}{H_3O^+}$$

Constanta de echilibru K a reacției va fi:

$$K = \frac{[OH^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2O] \cdot [H_2O]}$$

iar constanta de aciditate K_a (vezi 8.7.6.1):

$$K_a = \frac{[OH^-]\,[H_3O^+]}{[H_2O]}$$

Cum echilibrul este mult deplasat spre stînga (disocierea ionică foarte redusă), *concentrația apei aflată la numitor rămîne practic constantă* și *poate fi înglobată în constanta de aciditate, rezultînd o nouă mărime* K_w, *numită produsul ionic al apei:*

$$K_a \cdot [H_2O] = \boxed{[OH^-] \cdot [H_3O^+] = K_w}$$

Deci, în apă, produsul concentrației ionilor de hidroniu și ionilor de hidroxil este constant.

În cazul apei pure, la temperatură obișnuită, produsul ionic al apei are valoarea $1/10^{14} = 1 \cdot 10^{-14}$.

Prin natura reacției, concentrația ionilor de hidroniu este egală cu concentrația ionilor de hidroxil, deci fiecare din ele va avea valoarea $1 \cdot 10^{-7}$ (deoarece produsul $1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^{-14}$).

$$[HO^-] = [H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-7}$$

Din motive de ordin practic, s-a propus (Söerensen, 1909) ca exprimarea să se facă logaritmic. Și anume, *se numește exponent* (al concentrației ionilor)

d e h i d r o n i u, ***sau** p*H, ***logaritmul** cu semn schimbat **al** concentrației **ionilor de hidroniu:***

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

O soluție apoasă este neutră atunci cînd concentrațiile ionilor $[H_3O^+]$ și $[OH^-]$ sînt egale. În acest caz

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$$

adică $pH = -\log [H_3O^+] = 7$. *Dacă p*H-*ul este mai mic decît* 7 (adică concentrația $[H_3O^+]$ mai mare ca $1 \cdot 10^{-7}$) *soluția este acidă, dacă p*H-*ul este mai mare decît 7 soluția este bazică.*

9. CHIMIA DESCRIPTIVĂ

9.1. CORPURI SIMPLE

9.1.1. STRUCTURA CORPURILOR SIMPLE

Structura chimică a corpurilor simple formate de elementele din grupele a este redată în tabelul 9.1. Elementele din grupele b, lantanidele și actinidele, formează rețele metalice.

Elementele din grupele Ia, IIa și IIIa (cu excepția B) *și Pb din grupa IVa, datorită faptului că au prea puțini electroni exteriori* (*1*, *2*, *3*) *pentru a realiza un octet prin formare de covalențe, formează rețele metalice. Aceeași este situația metalelor tranziționale și de tranziție internă. Borul* are raza prea mică pentru a forma legături metalice (în care electronii sînt mobili), el *formează o rețea de tip special.*

Elementele grupei VIIIa au cîte *8 electroni în stratul exterior.* Ele *sînt zerovalente, au molecule monoatomice.*

Elementele din grupele IVa—VIIa formează molecule covalente, numărul covalențelor fiind egal cu diferența de la numărul de electroni exteriori pînă la cifra 8. Elementele din grupa VIIa formează molecule biatomice în care *atomii se leagă între ei*, pentru a forma octetul, *printr-o covalență* [diferența de la 7 pînă la 8 ($:\ddot{\underset{..}{X}}\ :\ddot{\underset{..}{X}}:$), legătura este $\sigma(pp)$]. *Elementele celorlalte grupe formează molecule poliatomice* (fig. 9.1): *cele din grupa VIa prin intermediul a două covalențe* (diferența de la 6 pînă la 8) *formează inele* (S_8, Se_8), *sau molecule liniare infinite* [-Te-(Te-)$_n$Te-], *cele din grupa Va prin intermediul a trei covalențe* (diferența de la 5 la 8) *formează molecule tetraatomice* (P_4), *sau rețele* alcătuite *din straturi duble*

Tabelul 9.1

STRUCTURA CHIMICĂ A CORPURILOR SIMPLE

I*a*	II*a*	III*a*	IV*a*	V*a*	VI*a*	VII*a*	VIII*a*
						H	He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra						
Rețele metalice —				Rețele covalente X_n		Molecule X_2	Molecule X

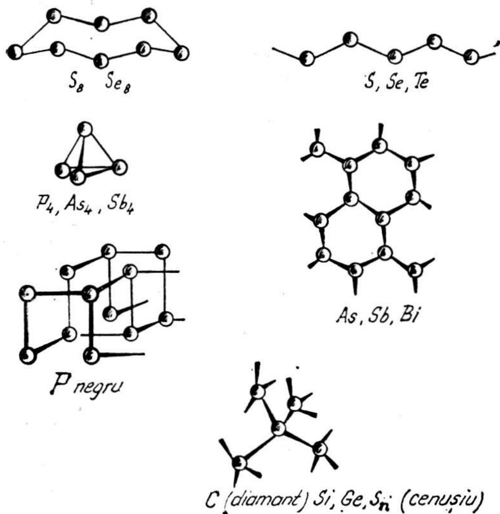


Fig. 9.1. Cîteva exemple de structuri moleculare X

de atomi în care fiecare atom este legat de alți trei (As, Sb, Bi), iar *elementele din grupa IVa formează rețele tridimensionale* în care atomii sînt legați între ei prin patru covalențe (diferența de la 4 la 8: C—diamantul—, Si, Ge). *Excepție* de la cele spuse mai sus *fac* O *și* N, *elemente din perioada a II-a, de volum foarte mic, care formează molecule biatomice* O_2 *și* N_2 *ce au legături multiple*: $|\overline{O}\overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}}\overline{O}|$, $|N\overset{\pi,\pi}{\underset{\sigma}{\equiv}}N|$.

Unele elemente au mai multe forme alotropice (forme *ce diferă* între ele *prin numărul de atomi în moleculă și modul de legare al acestora*). Toate elementele care formează rețele X_n au mai multe modificații alotropice, cu excepția Si, Ge, Bi și Te, care apar într-o singură formă alotropică. *Exemple de forme alotropice: oxigenul* O_2 *și ozonul* O_3, *sulful* S_8 și S_n, *fosforul* P_8 *și* P_n (în fosforul negru) *etc.*

9.1.2. COVALENȚELE MAXIME ALE ELEMENTELOR

Hidrogenul este monocovalent în toți compușii săi. Elementele din perioada a II-a, neavînd disponibili pentru legături decît 1 orbital 2*s* și 3 orbitali 2*p*, *nu pot avea decît cel mult patru covalențe. Elementele din perioadele de la a III-a în sus, avînd și orbitali d pot avea mai mult decît patru covalențe.* Exemple: PF_3, PF_5, $[PF_6]^-$, apoi IF_5 și IF_7 (singurul compus avînd 14 electroni de valență la ionul central), apoi SF_2, SF_4, SF_6.

Elementele din perioada a II-a pot hibridiza sp^2, pentru că atomii fiind mici, alături de legături σ prin orbitalii hibridizați, *pot forma și o legătură π prin orbitalul p rămas nehibridizat* (care se extinde pe întreaga moleculă prin rezonanță). *Elementele din perioadele mai mari, avînd volumul atomic mare, nu pot forma legături duble în acest mod. De aici reiese marea deosebire dintre chimia azotului în raport cu a fosforului, a oxigenului în raport cu a sulfului, a carbonului în raport cu a siliciului. Carbonul, de pildă, poate hibridiza sp în* O=C=O, *ori sp^2 în anionul* CO_3^{2-}, *sau sp^3 în* $C(OCH_3)_4$, *în timp ce siliciul nu poate forma cu oxigenul decît legături tetraedrice. Nu există un anion* SiO_3^{2-} *monomer, analog anionului* CO_3^{2-}, *siliciul neputînd forma cu oxigenul — și nici cu alte elemente — legături duble σπ, respectiv legături π prin orbitali p.*

Numerele de coordinație maximă în oxizi: pentru elementele din perioada a II-a, cu raze atomice mici și posibilități de hibridizare *sp*, sp^2 și sp^3, sînt 2, 3 și maximum 4, pentru elementele din perioadele a III-a și a IV-a, cu raze atomice mici, este maximum 4, pentru elementele cu raze atomice mari din perioadele a III-a și a IV-a (Ca, Ga) și pentru elementele din perioadele a V-a și a VI-a este 6.

9.2. CORPURI COMPUSE. GENERALITĂŢI

Prin combinarea unor atomi de elemente diferite rezultă corpuri compuse.

În cazul cînd corpul compus este alcătuit din atomi a două elemente diferite se numeşte compus binar. În cazul cînd corpul compus este alcătuit din atomi a trei elemente diferite se numeşte compus ternar. Combinaţiile complexe pot fi alcătuite din trei sau mai multe elemente.

Exemple de compuşi binari:

—hidruri: LiH, CH_4, C_nH_{2n-2}, SiH_4, NH_3, HCl

—oxizi: Na_2O, CaO, N_2O_5, P_4O_6, P_4O_{10}, Cl_2O_7, Mn_2O_7, OsO_4, U_3O_8

—halogenuri: $NaCl$, AgI, NCl_3, PCl_3, PCl_5, SF_6, CCl_4, $PtCl_4$

—sulfuri: Na_2S, ZnS, As_2S_3, As_2S_5, CS_2, FeS, FeS_2

—carburi: CaC_2, Al_4C_3, B_4C, SiC, Fe_3C

—boruri, siliciuri, nitruri şi fosfuri metalice: CaB_6, AlB_2, Li_4Si, Mg_2Si, $TiSi_2$, Li_3N, Be_3N_2, Mg_3N_2, Ge_3N_4, Cu_2P

Exemple de compuşi ternari:

—hidroxizi şi oxihidroxizi: $NaOH$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$

—oxiacizi: $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$, HNO_3, H_3PO_4, H_2CO_3, H_2SO_3, H_2SO_4, $H_2Cr_2O_7$, H_2MnO_4

Exemple de combinaţii complexe: aminocomplecşi: $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; acidocomplecşi: $H_2[PtCl_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$; carbonili metalici: $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, chelaţi: dimetilglioximatul de nichel, mg-etilendiaminotetraacetatul de sodiu.

9.2.1. HIDRURI

Combinaţiile elementelor cu hidrogenul se numesc hidruri. Hidrurile pot fi ionice, covalente şi interstiţiale.

9.2.1.1. HIDRURI IONICE

Hidrurile ionice se obțin prin combinarea directă, la cald, a hidrogenului, cu metalele electropozitive. Aceste hidruri formează cristale incolore. Ele *conțin ionul* H^- *alături de cationii metalelor respective. Ionul* $:H^-$ *avînd doi electroni neparticipanți este o bază tare.* Hidrurile *hidrolizează total* cu apa, formîndu-se baze și H_2.

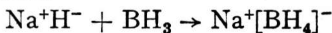


$$LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2$$

Putînd ceda ușor un electron, ionul $:H^-$ *este un reducător puternic.* Hidrurile ionice formează complecși cu hidrurile deficitare în electroni (v. mai jos).

9.2.1.2. HIDRURI COVALENTE

Hidrurile elementelor din grupa IIIa și hidrura de beriliu sînt deficitare în electroni (respectiv atomul central este deficitar în electroni). Din cauza aceasta moleculele se unesc ca dimeri sau polimeri (de ex. diboranul $(BH_3)_2$, apoi $(BeH_2)_n$, $(AlH_3)_n$ etc), ori în combinații complexe:



$$Na^+H^- + BH_3 \rightarrow Na^+[BH_4]^-$$

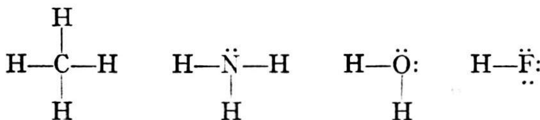
Elementele din grupele IVa—VIIa formează cu hidrogenul molecule covalente, simple, bine definite.

În toate hidrurile covalente legătura X—H este mai mult, sau mai puțin polară. În funcție de electronegativitatea partenerului X, dipolul poate fi orientat $\overset{-}{X}—\overset{+}{H}$, sau $\overset{+}{X}—\overset{-}{H}$.

a) **Hidruri acceptoare de protoni (baze)**

Toate hidrurile care posedă electroni neparticipanți sînt acceptoare de protoni.

Să ne referim la elementele din perioada a II-a, cu începere de la metan (element din grupa IV*a*):



Metanul nu are electroni neparticipanți, nu are deci caracter bazic, este neutru. *La fel se comportă și hidrurile celorlalte elemente ale grupei IVa.*

Amoniacul, apa și acidul fluorhidric au electroni neparticipanți. Sînt deci baze, putînd lega protoni cedați de acizi. Se formează ionii NH_4^+, OH_3^+, FH_2^+ (în *ultimul caz numai cu acizii tari ca de ex.* H_2SO_4). *Caracterul bazic slăbește treptat. Hidrurile celorlalte elemente din grupele Va, VIa și VIIa au de asemenea, în cadrul perioadelor lor, un caracter din ce în ce mai puțin bazic* pe măsura creșterii numărului atomic. *Faptul se datorește atracției din ce în ce mai mari a electronilor de valență de către sarcina nucleară crescîndă a atomului central* (v. mai departe). *Pe de altă parte*, în cadrul grupelor, elementele *p* se resimt de faptul că *pe măsura creșterii lui n* (adică a trecerii de la o perioadă la alta) *electronii* ns^2 *devin din ce în ce mai „inerți"* (v. 9.4.2.1.). *Astfel:* PH_3 *reacționează cu acizii numai în mediul anhidru spre a forma ionul* PH_4^+, *ionul* AsH_4^+, format de asemenea în mediul anhidru, *este extrem de puțin stabil, iar ionul* SbH_4^+ *nu pare a exista.* În ceea ce privește *elementele din grupele VIa și VIIa*, hidrurile respective au caracter bazic și mai slab, *începînd a manifesta chiar caracter acid* (v. în continuare): H_2S este un acid slab, H_2Se un acid ceva mai tare, H_2Te un acid și mai tare, iar HCl, HBr și HI sînt acizi tari.

b) **Hidruri donoare de protoni (acizi)**

Tendința de a ceda protoni (sau aciditatea) crește cu creșterea numărului atomic.

O hidrură va ceda cu atît mai ușor un proton cu cît acesta este legat mai slab. Protonii sînt atrași de electronii de legătură. Pe de altă parte acești electroni sînt atrași de nucleul atomului central. Acesta va atrage electronii cu atît mai mult cu cît numărul său atomic (respectiv *sarcina sa nucleară*) *este mai mare.*

Să ne referim din nou *la hidrurile elementelor din perioada a II-a:*

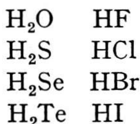


$$CH_4 \quad :NH_3 \quad H_2\ddot{O}: \quad H\ddot{\underset{..}{F}}:$$

În toate aceste hidruri numărul total de electroni ce se află în jurul atomului central este același și *anume 10 electroni. Sarcina nucleară însă crește treptat:* carbonul are sarcina nucleară +6, azotul +7, oxigenul +8, fluorul +9. Se înțelege ușor că *cei 10 electroni vor fi din ce în ce mai puternic atrași de nucleul atomului central, pe măsură ce se trece de la un element la altul. Concomitent se manifestă și un proces de respingere,* din ce în ce mai accentuat, *între aceste nuclee* purtînd sarcini pozitive crescînde, *și protoni. Drept rezultat, pe măsura trecerii de la carbon spre fluor, capacitatea de a ceda protoni va crește puternic. Metanul* nu cedează protoni nici unei baze, nu are caracter acid, *este neutru. Amoniacul este un acid extrem de slab* [de pildă: în ionul amidură NH_2^-: NH_3 (acid) + NH_3 (bază) → NH_2^- (bază) + NH_4^+ (acid)], *apa este un acid slab, iar acidul fluorhidric un acid ceva mai tare decît apa.*

Și în cadrul hidrurilor din aceeași grupă aciditatea crește odată cu creșterea numărului atomic.

Pe măsura creșterii numărului atomic, sarcina nucleară efectivă ce acționează asupra electronilor periferici ns și np nu mai este egală și de semn contrar cu numărul acestora, ci *este din ce în ce mai mare, datorită ecranării din ce în ce mai slabe produsă de electronii interiori,* substratul electronilor $(n-1)d^{10}$ cu orbitalii extinși peste electronii *ns* ajungînd să fie din ce în ce mai apropiat de aceștia (vezi fig. 4.9 și capitolul 5.7.13). În consecință *electronii periferici sînt din ce în ce mai puternic atrași de nucleu, care concomitent, respinge din ce în ce mai puternic protonii.* Drept rezultat, aciditatea crește cu creșterea numărului atomic. Astfel în grupele VI*a* și VII*a*:



H_2O	HF
H_2S	HCl
H_2Se	HBr
H_2Te	HI

aciditatea crește net pe măsura creșterii numărului atomic.

O clasă importantă de acizi este aceea a oxiacizilor, în care atomul de hidrogen acid este legat de un atom de oxigen legat de atomul central.

9.2.1.3. HIDRURI INTERSTIȚIALE

Hidrurile formate cu metalele tranziționale sînt hidruri *interstițiale,* adică sînt rețele metalice în care *atomii de hidrogen sînt intercalați între atomii de metal* în golurile tetraedrice.

9.2.2. OXIZI

9.2.2.1. OXIZII ELEMENTELOR DIN GRUPELE PRINCIPALE (ELEMENTE *s* ȘI *p*).

Oxigenul formează cu elementele din grupele principale oxizi cu caracter ionic, oxizi cu caracter mixt covalent-ionic și oxizi covalenți.

Oxizi ionici:		*Oxizi cu caracter covalent-ionic:*			*oxizi covalenți:*				
Li	~~Be~~	Be	B	~~C~~	C	N	—	F	H
Na	Mg		Al	Si		P	S	Cl	
K	Ca		Ga	Ge		As	Se	Br	
Rb	Sr		In	Sn		Sb	Te	I	
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	~~Bi~~			

a) Oxizi ionici

Elementele din grupele Ia și IIa formează oxizi ionici, rețelele lor cristaline fiind alcătuite din ioni O^{2-} *și cationii metalului respectiv.* Oxizii de tipul M_2O cristalizează în rețeaua antifluoritei iar cei de tipul MO în rețeaua clorurii de sodiu.

Ionul O^{2-} *nu poate exista decît în compuşi în stare solidă. Cu apa hidrolizează (exoterm) total:*



$$O^{2-} + H_2O \rightarrow 2\,HO^-$$

Din acest motiv oxizii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase sînt puternic bazici.

b) **Oxizi cu caracter covalent-ionic**

Beriliul, elementele din grupele III a şi a IV a (cu excepţia carbonului) şi bismutul formează oxizi care nu reacţionează cu apa pentru a da hidroxizi. Aceasta arată că oxigenul în apreciabilă măsură este legat covalent. Oxizii de tipul M_2O_3 cristalizează obişnuit în sistemul hexagonal, iar cei de tipul MO_2 în reţeaua rutilului.

Elementele cu numere atomice mari din grupele IIIa—VIIa formează cîte doi oxizi. Unul în starea de oxidare maximă posibilă (egală cu numărul grupei din care face parte) *şi altul, într-o stare de oxidare mai mică, cu două unităţi* (v. *perechea de electroni inerţi* 9.4.2.1). Exemple: Tl_2O, Tl_2O_3; PbO şi PbO_2; Bi_2O_3 şi Bi_2O_5; *Oxizii în stările de oxidare inferioare sînt mai stabili.* Oxizii Tl_2O, Tl_2O_3 şi Bi_2O_3 sînt bazici (reacţionează cu acizii dînd săruri). Oxizii B_2O_3 şi SiO_2 au caracter acid (reacţionează cu bazele). Toţi ceilalţi oxizi sînt amfoteri (v. şi 9.2.5).

c) **Oxizi micşti (a două metale)**

În această clasă intră reţele compuse din doi cationi diferiţi şi ioni O^{2-} (nu se disting anioni complecşi). Exemple: $MgAl_2O_4$ *(spinelul)*

d) **Oxizi covalenţi**

Carbonul, elementele grupelor Va, VIa, VIIa, şi hidrogenul formează oxizi covalenţi. Aceşti oxizi sînt *molecule covalente definite:* CO, CO_2, N_2O, NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_5, Cl_2O, Cl_2O_7, SO_2, SO_3, P_4O_6, P_4O_{10}, As_4O_3, As_4O_{10} etc. *Oxizii elementelor din perioada a II-a cu*

excepția F_2O, *au în structura lor și legături* $\pi(pp)$, *iar cei ai elementelor din perioadele următoare au în structura lor probabil și legături* $\pi(pd)$ (v. 9.2.5.1.c). *Elementele* S, Se, P, As și Sb *formează*, și oxizi de structură polimeră: $(SO_3)_3$, $(SO_3)_n$, $(SeO_2)_n$, $(As_2O_3)_n$, $(Sb_2O_3)_n$.

Toți oxizii covalenți, cu excepția NO, reacționează cu apa dînd oxiacizi.

9.2.2.2. OXIZII ELEMENTELOR DIN GRUPELE SECUNDARE (ELEMENTE *d* si *f*)

Grupele secundare I*b*—X*b* sînt alcătuite exclusiv din metale tranziționale rezultînd prin completarea cu electroni a substraturilor $(n-1)d$ și $(n-2)f$ (lantanidele și actinidele). *Caracteristic pentru metalele d și f este multiplicitatea stărilor de oxidare. Numai elementele din grupa IIb, cu configurația electronică periferică* $(n-1)d^{10}\ ns^2$, *au starea de oxidare principial exclusiv* $+II$ (excepție mercurul Hg_2^{+2}) *și elementele din grupa IIIb cu configurația electronică periferică* $(n\text{-}1)\ d^1ns^2$ *au starea de oxidare exclusiv* $+III$, toate celelalte elemente au stări de oxidare variabile. *Elementele f a se vedea mai departe.*

Ca o observație generală privind oxizii metalelor din grupele secundare este faptul că *la metalele cu stări de oxidare multiple, oxizii în stările de oxidare inferioare au caracter bazic, cei în stările de oxidare mijlocii sînt amfoteri iar cei în stările de oxidare superioare sînt anhidre de acizi.* Iată oxizii cromului:

$Cr^{II}O$	$Cr_2^{III}O_3$	$Cr^{IV}O_2$ (nestabil)	$Cr^{VI}O_3$
negru	verde	negru	roșu
bazic	amfoter	amfoter	acid

Singurul oxid de zinc ce există, ZnO, este amfoter. Oxizii CuO și Fe_2O_3 sînt slab amfoteri. Oxizii metalelor din grupa III*b* — cu excepția Sc_2O_3 care este amfoter — sînt oxizi de aceeași tărie cu CaO. Oxizii în starea de oxidare IV ai elementelor din grupa IV*b* au caracter amfoter. Oxizii metalelor platinice, în toate stările de oxidare au caracter bazic, numai ruteniul și osmiul formează rutenați și respectiv osmiați în starea de

oxidare VI; nu se cunosc hidroxizii (oxiacizii) sau oxizii în starea aceasta de oxidare. Exemple: K_2RuO_4, K_2OsO_4

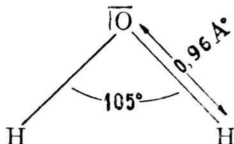
Observația de mai sus *este valabilă ad-literam* de fapt *numai pentru elementele seriei I de tranziție, oxizii înalți ai elementelor din seria II de tranziție și mai ales oxizii înalți ai elementelor din seria III de tranziție au caracter* în *general mai puțin acid, respectiv amfoter.* De pildă, $Ta_2O_5 + 10HF \rightarrow 2TaF_5 + 5H_2O$.

Atunci *cînd paleta stărilor de oxidare este largă, oxizii în stările de oxidare mijlocii sînt în general stabili, cei în stări de oxidare înalte pierd ușor oxigen și se comportă ca oxidanți, iar cei în stări de oxidare coborîte se oxidează ușor, comportîndu-se ca reducători.* De pildă, în cazul cromului, CrO se oxidează ușor cu oxigenul din aer la cald. Cr_2O_3 este oxidul cel mai stabil al cromului iar CrO_3 este puternic oxidant. Și această observație este valabilă ad-literam, numai pentru elementele seriei I de tranziție: pe măsură ce se trece la seria II și III, stările înalte de oxidare se stabilizează (explicația a se vedea în 9.4.3).

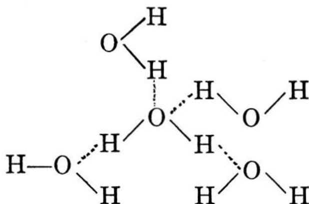
În ce privește elementele *f, lantanidele formează oxizi în starea de oxidare III,* M_2O_3, *de bazicitate apropiată cu a* CaO, ce reacționează energic cu apa dînd $M(OH)_3$. Unele din ele formează oxizi și în alte stări de oxidare (II ori IV), ca de exemplu CeO_2 (bazic, stabil). *Actinidele formează oxizi în general în mai multe stări de oxidare,* cu excepția cîtorva care formează un singur oxid. Toți oxizii actinidelor au caracter bazic cu excepția celor în starea de oxidare VI care ca de exemplu UO_3 au caracter amfoter.

9.2.3. APA

Apa este oxidul de hidrogen. Molecula sa are structura:



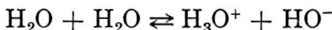
În *stare lichidă și* în stare *solidă* cristalină (gheață) apa *are moleculele asociate prin legături de hidrogen* (v. 5.5.) În rețeaua cristalină a gheții, fiecare moleculă de apă este înconjurată de alte patru molecule de apă, astfel încît fiecare pereche de electroni neparticipanți ai atomului său de O formează cîte o legătură de hidrogen cu unul din atomii de H a două din moleculele de H_2O înconjurătoare, și fiecare din cei doi atomi ai săi de H formează cîte o legătură de hidrogen cu cîte o pereche de electroni neparticipanți ai atomilor de O ai celorlalte două molecule de H_2O:



Apa este cel mai important solvent. Dizolvă electroliți și neelectroliți. Un mare număr de reacții chimice se conduc în soluții apoase. Două clase de substanțe de cea mai mare importanță provin din reacția apei cu oxizii și anume hidroxizii metalici și hidroxiacizii.

Ionul hidroxil. *Molecula de apă prin pierderea unui proton formează ionul hidroxil* HO^- ($H—\ddot{\underset{..}{O}}:^-$).

Apa fiind o substanță amfiprotică (v. 8.5.), în orice soluție apoasă, are loc transferul de proton:



$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^-$$

Echilibrul este mult deplasat spre stînga, concentrația ionilor de H_3O^+ și cea a ionilor HO^- fiind $1 \cdot 10^{-7}$ ioni gram/litru, la 25° C.

9.2.4. APA OXIGENATĂ

Structura moleculei de apă oxigenată H_2O_2 *este* redată în fig. 9.2. Este un lichid.

În stare cristalină și lichidă are moleculele asociate prin legături de hidrogen, ca și apa. *Este un acid slab bipro-*

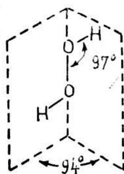
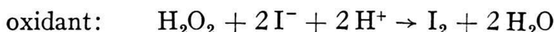
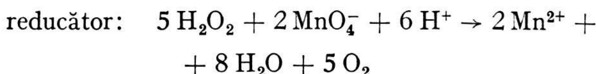


Fig. 9.2. Structura moleculei de apă oxigenată H_2O_2

tic ($H_2O_2 \rightleftarrows HO_2^- + H^+$; $HO_2^- \rightleftarrows O_2^{2-} + H^+$). La cald se descompune cu formare de H_2O și O_2. Dă reacții în care *se comportă fie ca oxidant, fie ca reducător*, după partener:

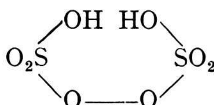


oxidant: $H_2O_2 + 2\,I^- + 2\,H^+ \rightarrow I_2 + 2\,H_2O$



reducător: $5\,H_2O_2 + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 5\,O_2$

Combinații peroxidice. *Sînt combinații care,* ca și apa oxigenată, *au gruparea —O—O— în moleculă.* Printre peroxizii de interes practic menționăm Na_2O_2, BaO_2 și persulfații $K_2S_2O_8$ și $(NH_4)_2S_2O_8$ care derivă de la acidul monopersulfuric cu structura:



9.2.5. HIDROXIZI ȘI OXIACIZI

Hidroxizii și oxiacizii sînt substanțe ternare formate dintr-un element oarecare, atomi de oxigen și atomi de hidrogen, unii atomi de oxigen fiind legați pe de o parte de acel element și pe de alta, de un atom de hidrogen.

Legătura dintre gruparea OH și elementul în chestiune poate fi ionică (în cazul hidroxizilor metalici, este vorba de ioni hidroxil OH^- și de cationi metalici de care se leagă aceștia) *sau covalentă (în cazul oxiacizilor). Unii hidroxizi pot fi amfoteri* adică pot reacționa și ca baze și ca acizi.

9.2.5.1. HIDROXIZII ȘI OXIACIZII ELEMENTELOR DIN GRUPELE PRINCIPALE (ELEMENTELE *s* ȘI *p*)

Elementele din grupele principale formează următorii hidroxizi sau respectiv oxiacizi (numiți și *oxoacizi*)

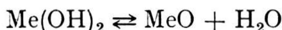
Hidroxizi bazici	*Hidroxizi amfoteri*	*Oxiacizi.*
Li ~~Be~~	Be ~~B~~ ~~C~~ ~~N~~	B C N O ~~F~~
Na Mg	Al ~~Si~~ ~~P~~	Si P S Cl
K Ca	Ga Ge As	~~Ge~~ ~~As~~ Se Br
Rb Sr In	~~In~~ Sn Sb	~~Sn~~ ~~Sb~~ Te I
Cs Ba Tl Bi	~~Tl~~ Pb ~~Bi~~	~~Pb~~ ~~Bi~~ (Po) (At)

a) **Hidroxizii bazici**

Hidroxizii bazici sînt compuși *alcătuiți din ioni OH^- și cationi de metale tipice,* alcaline, alcalino-pămîntoase ori unele metale *p*.

Hidroxizii metalelor alcaline sînt substanțe cristaline albe, foarte ușor solubile în apă, cu excepția hidroxidului de litiu LiOH care este greu solubil. Se topesc la temperaturi joase fără a pierde apa, cu excepția LiOH care trece în Li_2O. *Sînt baze tari.* Bazicitatea în grupa Ia crește cu creșterea numărului atomic.

Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase nu se topesc la încălzire și pierd apă, trecînd în oxizi:



$$Me(OH)_2 \rightleftarrows MeO + H_2O$$

Reacția decurge din ce în ce mai greu pe măsura creșterii numărului atomic. Solubilitatea în apă și bazicitatea cresc în același sens. *Sînt mai puțin bazice decît hidroxizii alcalini.* $Be(OH)_2$ este amfoter și foarte puțin solubil, $Mg(OH)_2$ este foarte puțin solubil.

Creșterea bazicității odată cu creșterea numărului atomic poate fi înțeleasă ușor pe baza legii lui Coulomb. Pentru aceleași valori ale sarcinilor, cu cît distanța

dintre ele este mai mică, cu atît și atracția este mai mică. Astfel, *pe măsura creșterii razei ionice* (care limitează apropierea), *atracția dintre ionii* Me^{+} *sau* Me^{2+} *și ionii* OH^{-} *slăbește, crescînd astfel bazicitatea. În cazul ionilor* Me^{2+} *atracția dintre ei și ionii* OH^{-} *este mai mare decît în cazul ionilor* Me^{+}, *aceasta produce micșorarea bazicității și micșorarea solubilității.*

Cele de mai sus explică de ce LiOH este greu solubil, de ce $Be(OH)_2$ este greu solubil și amfoter, de ce $Mg(OH)_2$ este greu solubil și de ce hidroxizii alcalino-pămîntoși sînt în general mai puțin solubili și mai puțin bazici ca cei alcalini. Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase cristalizează într-o rețea stratificată ca a iodurii de cadmiu.

Hidroxizii metalelor din grupele IIIa și Va. În aceste grupe *indiul, taliul și bismutul formează hidroxizi bazici.* $In(OH)_3$, $Tl(OH)_3$ și $Bi(OH)_3$ sînt greu solubili, TlOH este ușor solubil și se manifestă ca o bază tare. Prin încălzire pierd apă și trec în oxizii respectivi.

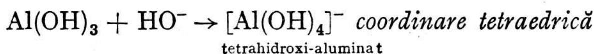
b) **Hidroxizii amfoteri**

Hidroxizii amfoteri, toți greu solubili, se obțin prin tratarea soluțiilor sărurilor metalelor respective cu soluții de baze (*hidroxizi alcalini sau mai bine amoniac*). Rezultă precipitate amorfe gelatinoase. Iată de exemplu cazul aluminiului:

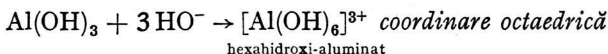


$$Al^{3+} + 3\,HO^{-} \rightarrow Al(OH)_3$$

Cu ionii HO^{-} *în exces, se formează hidroxianioni complecși, solubili în apă:*

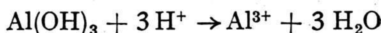


$$Al(OH)_3 + HO^{-} \rightarrow \underset{\text{tetrahidroxi-aluminat}}{[Al(OH)_4]^{-}} \quad \textit{coordinare tetraedrică}$$



$$Al(OH)_3 + 3\,HO^{-} \rightarrow \underset{\text{hexahidroxi-aluminat}}{[Al(OH)_6]^{3+}} \quad \textit{coordinare octaedrică}$$

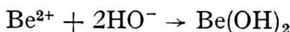
Cu acizii tari formează săruri (respectiv cationi):



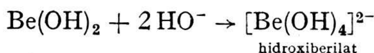
$$Al(OH)_3 + 3\,H^{+} \rightarrow Al^{3+} + 3\,H_2O$$

Hidroxizii amfoteri fiind baze foarte slabe, nu dau săruri cu acizii slabi (admițînd că s-ar forma, acestea ar hidroliza total, imediat *, regenerîndu-se hidroxidul și acidul slab).

Alte exemple de formare a hidroxianionilor:



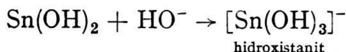
$$Be^{2+} + 2HO^- \rightarrow Be(OH)_2$$



$$Be(OH)_2 + 2\,HO^- \rightarrow \underset{\text{hidroxiberilat}}{[Be(OH)_4]^{2-}}$$



$$Sn^{2+} + 2\,HO^- \rightarrow Sn(OH)_2$$



$$Sn(OH)_2 + HO^- \rightarrow \underset{\text{hidroxistanit}}{[Sn(OH)_3]^-}$$

Hidroxizii metalelor IV-și V-valente, Ge, Sn, Pb, Sb, *imediat la precipitare încep să piardă apă, trecînd în oxizi hidratați* ($MeO_2 \cdot nH_2O$). *Prin tratarea* acestora *cu hidroxizi alcalini, dau hidroxi-săruri:* hidroxi-stanat $Na_2[Sn(OH)_6]$, hidroxi-plumbat $Na_2[Pb(OH)_6]$, hidroxi-stibiat $Na[Sb(OH)_6]$. *Prin tratare cu acizi se formează săruri,* ca de exemplu $SnO_2 \cdot nH_2O + 4HCl \rightarrow SnCl_4 \cdot \cdot nH_2O$.

Unele metale trivalente formează oxihidroxizi, ca de exemplu AlO(OH).

Datorită faptului menționat că hidroxizii metalelor din această clasă sînt baze foarte slabe, metalele respective formează frecvent săruri bazice, în care unul sau mai mulți anioni sînt înlocuiți cu ioni HO^-. Exemple: *hidroxi-fluorură de aluminiu* AlF_2OH, *carbonatul bazic de plumb:* $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ *(ceruza).*

c) **Oxiacizi**

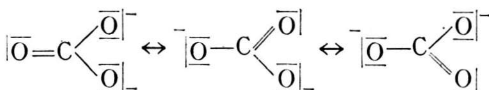
Compușii din această clasă sînt hidroxizi sau oxi-hidroxizi, în care, după cum s-a specificat, unii atomi de oxigen sînt legați covalent, pe de o parte de atomul central, și pe de alta de un atom de hidrogen ce poate fi cedat ca proton (unei baze).

---

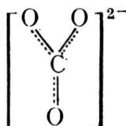
* De exemplu, Al_2S_3 trece în $Al(OH)_3$ și H_2S.

Oxiacizii elementelor din perioada a II-a sînt: acidul boric H_3BO_3, *acidul carbonic* H_2CO_3 și *acidul azotic* HNO_3. *Numărul de cordinație față de oxigen este* 3. *În cazul carbonului și azotului faptul se explică prin tendința pronunțată a acestor elemente de a dubla legăturile σ prin legături π (pp), ce se stabilizează prin extindere pe întreaga moleculă. Structura este plană,* unghiul dintre legături este de 120° *(hibridizare sp²).*

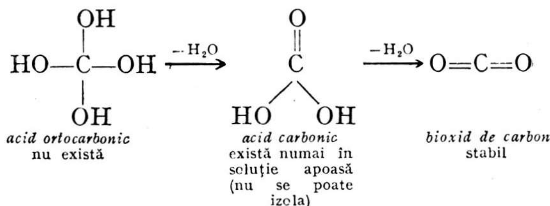
Molecula reală, de pildă, a *anionului carbonic poate fi descrisă* ca *hibridul de rezonanță al formelor:*



sau prin formula unică:



Față de legăturile simple, *prin formarea unor legături duble, molecula devine mai stabilă* (degajîndu-se energie), de ex.:



acid ortocarbonic nu există; *acid carbonic* există numai în soluție apoasă (nu se poate izola); *bioxid de carbon* stabil

În ceea ce privește acidul carbonic, el se stabilizează prin delocalizarea electronilor *p*. Comparînd acidul ortocarbonic cu acidul carbonic, se înțelege că este mai favorabil (edificiul este mai stabil) de a se lega la atomul de carbon, cu același număr de 8 electroni, 3 atomi de oxigen în loc de 4. Și mai stabilă este

molecula CO_2 în care același număr de 8 electroni reprezintă „cimentul" care leagă un atom de carbon cu numai doi atomi de oxigen.

Se cunosc și compuși în care carbonul are față de oxigen numărul de coordinație 4, de pildă esterul metilic al acidului ortocarbonic $C(OCH_3)_4$. De aici reiese că nu din motive de ordin steric — respectiv raza prea mică a atomului central de carbon — numărul de coordinație obișnuit este 3, ci din motive de natură electronică, energetică, după cum s-a arătat mai sus.

În ceea ce privește acidul boric $B(OH)_3$, *molecula* sa este *deficitară în electroni*. La dizolvarea în apă are loc reacția $B(OH)_3 + 2H_2O \rightarrow H_3O^+ + [B(OH)_4]^-$. Alte particularități a se vedea în 9.5.1.

Oxiacizii elementelor din perioadele a III-a și a IV-a au numărul de cordinație 4 față de oxigen. Ei formează anionii de formă generală XO_4^{n-}. *Conform concepțiilor actuale ale chimiei cuantice, la formarea legăturilor contribuie și orbitalii d ai atomului central. Orbitalii d ai atomului central cu lobii orientați de-a lungul axelor de coordonate*, respectiv orbitalii $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2}, *hibridizează cu orbitalul s și cu un orbital p, dînd patru orbitali hibridizați* spd^2. *Legăturile se formează prin acești orbitali hibrizi, care se intrepătrund monolobar cu orbitalii p ai oxigenului, rezultînd legături* σ. *Parte din legături sînt dative (donor-acceptor) formîndu-se printr-o pereche de electroni ai atomului central. Atomului central îi rămîn neocupați trei orbitali d, cu lobii orientați între axele de coordonate* (orbitalii d_{xy}, d_{yz} și d_{zx}). *Aceștia au o situare și o energie favorabile pentru a forma legături* π *dative retrodonoare, cu orbitalii p ai atomilor de oxigen ocupați cu cîte doi electroni.* Orbitalii *d* menționați sînt situați în intervalele dintre orbitalii *p* ai atomilor centrali și sînt mai extinși decît aceștia putîndu-se întrepătrunde cu orbitalii *p* ai atomilor de oxigen. O *legătură retrodonoare* $\pi(pd)$ *este reprezentată în fig. 9.3. Legăturile* π *nu sînt localizate* la anumiți atomi de oxigen ci *electronii lor sînt delocalizați*, fiind distribuiți între

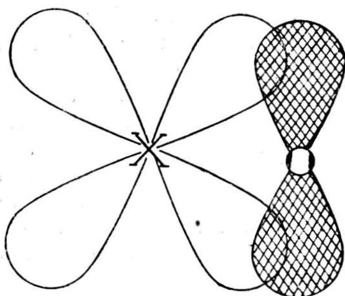
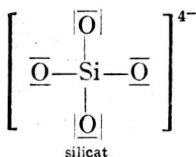


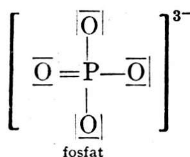
Fig. 9.3. Legătura π(pd)

cele 4 legături formate de atomul central cu cei 4 atomi de oxigen ce-l înconjoară.

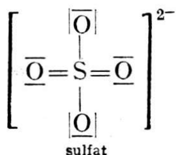
Iată anionii acizilor formați de elementele cu caracter nemetalic din perioada a III-a SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} și ClO_4^-:



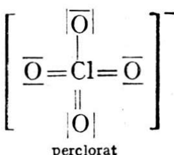
silicat



fosfat



sulfat



perclorat

S-au reprezentat numai legăturile σ.

În ionul SiO_4^{4-} *nu există nici o legătură* π *(pd), ionul* PO_4^{3-} *are o legătură* π *(pd), ionul* SO_4^{2-} *două, iar ionul* ClO_4^- *trei legături* π *(pd).* Măsurătorile de distanțe atomice confirmă existența acestor legături π.

Elementele cu caracter nemetalic din perioada a IV-a formează în starea de oxidare maximă anionii AsO_4^{3-} și SeO_4^{2-} (BrO_4^- nu se cunoaște).

Elementele din perioadele a III-a, a IV-a și a V-a formează și oxianioni mai săraci în oxigen: SO_3^{2-} (sulfit), SeO_3^{2-} (selenit), ClO_3^- (clorat), ClO_2^- (clorit), ClO^- (hipoclorit), BrO_3^- (bromat), IO_3^- (iodat). *În acești anioni atomul central* nu cedează atomilor de oxigen toți electronii săi, ci *mai păstrează una sau mai multe perechi de electroni neparticipanți.*

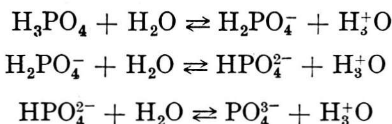
În cazul perioadei a V-a și a VI-a numărul de coordinație față de oxigen este 6 (geometrie octaedrică). Nemetalele din aceste perioade, Te și I, formează acizii $Te(OH)_6$ (acid teluric) și $IO(OH)_5$ (acid iodic). În acest caz *nu se mai pot forma legături duble pe nici o cale.* Raza atomului central este prea mare pentru a da posibilitatea ca orbitalii *d* să se întrepătrundă cu orbitalii *p* ai atomilor de oxigen cu care sînt legați prin legături σ. În *schimb, pot fi promovați electroni pe subnivelul d și atomul central poate forma atîtea legături* cu oxigenul *cîți electroni periferici are.* Existența unei hibridizări octaedrice *spd* se poate constata și în hidroxianionii $[Sb(OH)_6]^-$ și $[Sn(OH)_6]^{2-}$

Tăria oxiacizilor este determinată, ca și în cazul hidracizilor, de numărul atomic al atomului central (v. 9.2.2.3). În cazul oxiacizilor însă, o parte din sarcina pozitivă totală a ionului central este compensată de atomii de oxigen, negativi, din jurul său. *Rolul esențial în* ceea ce privește *tăria oxiacizilor îl are sarcina formală ce apare ca urmare a producerii de legături dative cu atomi de oxigen.* Grupările OH^- se leagă covalent obișnuit printr-un electron pus în comun de către grupare și unul de atomul central (sarcina formală zero). *Cu cît atomul central formează mai multe legături dative, cu atît el este mai pozitiv și în consecință atrage mai mult electronii săi de valență, care astfel, sînt mai puțin disponibili pentru a atrage protonii. Cu cît atomul central formează mai multe legături dative, cu atît acidul respectiv este mai tare.*

Exemple:

acizi slabi	*acizi mijlocii*	*acizi tari*	*acizi foarte tari*
$ClOH$	$OClOH$	O_2ClOH	O_3ClOH
$Te(OH)_6$	$OS(OH)_2$	$O_2S(OH)_2$	
$P(OH)_3$	$OSe(OH)_2$	$O_2Se(OH)_2$	
$As(OH)_3$	$ONOH$	O_2NOH	
$Si(OH)_4$	$OP(OH)_3$		
$Ge(OH)_4$	$OAs(OH)_3$		
$B(OH)_3$	$OC(OH)_2$		

Adesea oxiacizii sînt poliprotici (polibazici). Disocierea lor are loc, în acest caz, succesiv, în trepte. Iată exemplul acidului fosforic:



$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_3^+O$$
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3^+O$$
$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PO_4^{3-} + H_3^+O$$

Tăria acidă scade în treptele de disociere succesive. În treapta a III-a de disociere acidul fosforic este extrem de puțin disociat (efectul asupra echilibrului cauzat de ionii H_3O^+ rezultați din treptele de disociere anterioare).

d) **Poliacizii și anionii lor**

Prin eliminarea de molecule de apă între moleculele de acizi rezultă poliacizi.

Acidul silicic, de pildă, are o atît de mare tendință de a se „condensa“, încît odată preparat (prin acidularea unui silicat alcalin), rămîne ca monomer numai foarte scurt timp (v. 9.4.2.3).

În cazul elementelor din perioada a III-a tendința de a elimina apă pentru a se forma poliacizi, slăbește foarte marcat în ordinea:



$Si(OH)_4$,	$OP(OH)_3$,	$O_2S(OH)_2$,	O_3ClOH
acid silicic	acid fosforic	acid sulfuric	acid percloric.

Acidul sulfuric formează di- și tri-sulfați, iar acidul percloric, prin eliminarea unei molecule de apă între două molecule de acid, trece în Cl_2O_7 ($O_3Cl—O—ClO_3$). Acidul fosforic dă cu ușurință poliacizi (v. 9.4.2.4). Și acidul boric $B(OH)_3$ din perioada a III-a formează ca și acidul silicic și acidul fosforic, acizi polimeri condensați, respectiv acizi poliborici (v. 9.4.2.2).

9.2.5.2. HIDROXIZII ȘI OXIACIZII ELEMENTELOR DIN GRUPELE SECUNDARE (ELEMENTE *d* ȘI *f*).

Caracteristică pentru cele mai multe din metalele ce alcătuiesc grupele secundare este tendința accentuată a hidroxizilor de a pierde apa și a trece în oxihidroxizi, oxizi hidratați sau oxizi.

Singurii hidroxizi de stabilitate obișnuită sînt: $Zn(OH)_2$, care este amfoter, apoi $Cd(OH)_2$, $Y(OH)_3$, $La(OH)_3$ și hidroxizii lantanidelor $M(OH)_3$, care sînt baze destul de tari, și $Ni(OH)_2$. Hidroxidul de cupru și cel de thoriu, $Cu(OH)_2$ și $Th(OH)_4$, precipită ca atare, dar la ușoară încălzire, chiar în prezența apei, trec în oxizii corespunzători CuO și ThO_2. Hidroxizii $V(OH)_2$, $Cr(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ce(OH)_3$, precipită ca atare la adausul de hidroxizi alcalini, peste soluția sărurilor corespunzătoare, dar se oxidează repede pe seama oxigenului din aer și trec în oxizi hidratați de stări de oxidare mai înalte $Me_2^{III}O_3 \cdot H_2O$ sau $Me^{IV}O_2 \cdot H_2O$.

La încercarea de a precipita hidroxizii, rezultă oxizi sau oxizi hidratați în cazurile: Cu_2O, Ag_2O, Au_2O, HgO, $Sc_2O_3 \cdot xH_2O$, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, oxizii diverselor metale tranziționale în starea de oxidare + IV, oxizii metalelor platinice. În o serie de cazuri rezultă oxihidroxizi, ca de pildă: AuO(OH), MnO(OH), FeO(OH), $VO(OH)_2$.

În stările de oxidare mai înalte decît + V oxizii elementelor d și f sînt în general anhidride de acizi. Și aici, acizii corespunzători (compușii hidroxidici) *au tendința de a pierde apa într-un fel sau altul.* Astfel, V_2O_5 este foarte puțin solubil în apă, soluția rezultată are însă reacție net acidă. Acest fapt atestă prezența acidului vanadic, el însă nu poate fi izolat, rezultînd V_2O_5. În

aceeaşi grupă Nb_2O_5 şi Ta_2O_5 sînt insolubile în apă. V_2O_5 reacţionează uşor cu hidroxizii alcalini dînd vanadaţi (ex. K_3VO_4), Nb_2O_5 şi Ta_2O_5 dau niobaţi şi tantalaţi numai prin reacţia cu hidroxizi alcalini topiţi. CrO_3 este foarte solubil în apă rezultînd acid cromic, H_2CrO_4 şi acid bicromic $H_2Cr_2O_7$ (acizi tari), care însă nu pot fi izolaţi. MoO_3 şi WO_3 sînt insolubili în apă, dar se dizolvă uşor în hidroxizi alcalini, dînd sărurile respective (de ex. $(NH_4)_2MoO_4$, sau Na_2WO_4). Mn_2O_7 este foarte solubil în apă, rezultînd acid permanganic $HMnO_4$. În grupa respectivă la fel se comportă Tc_2O_7 şi Re_2O_7, rezultînd $HTcO_4$ şi $HReO_4$. *Caracteristică pentru elementele din grupele Vb şi VIb este tendinţa de a forma poliacizi* (v. 9.4.3.6. şi 9.4.3.7), ce se accentuează odată cu creşterea numărului de ordine. (De ex., Cr formează acizi policromici, Mo şi W au această tendinţă şi mai accentuată). În cazul metalelor platinice, după cum s-a arătat în 9.2.2.4, numai Ru şi Os formează oxiacizi (de fapt sărurile acestora, căci nu se cunosc nici acizii, nici oxizii corespunzători treptei de oxidare respective VI). Trioxidul de uraniu UO_3, prin încălzire cu apă trece în $UO_2(OH)_2$, numit hidroxid de uranil, sau acid uranic, care cu hidroxizii alcalini dă diuranaţi $M^I_2U_2O_7$ analogi bicromaţilor.

9.2.6. HALOGENURI

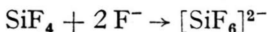
9.2.6.1. HALOGENURI IONICE ŞI HALOGENURI COVALENTE

Halogenii formează cu metalele tipice halogenuri ionice, iar cu nemetalele halogenuri covalente. Un mare număr de halogenuri au caracter intermediar. Este vorba aici despre halogenurile în stările înalte de oxidare ale metalelor polivalente.

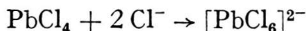
Metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase formează halogenuri ionice. Halogenurile metalelor alcaline cristalizează fără apă de cristalizare, cele ale metalelor alcalino-pămîntoase cristalizează, de regulă, cu apă de cristalizare.

Elementele din grupa IIIa formează halogenuri cu structura deficitară în electroni. Aceste halogenuri cristalizează ca moleculele duble $(AlCl_3)_2$, $(GaCl_3)_2$, sau polimere $BeCl_2)n$ (v. 5.3.2.4 și 9.4.2.2). Excepție fac BF_3 și BCl_3, care se găsesc sub formă de molecule simple (capabile de a da combinații complexe) și AlF_3, care formează o rețea ionică.

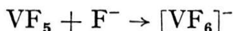
Elementele din grupele IVa—VIa formează halogenuri covalente. Iată exemplele cele mai tipice: CCl_4, $SiCl_4$, NCl_3, PCl_3, PCl_5, OCl_2, SCl_2, SF_6, IF_7. *La formarea halogenurilor superioare ale elementelor din grupele Va—VIIa participă și orbitalii d*. De subliniat este faptul că *aceste halogenuri superioare tind să-și stabilizeze structura prin formare de halogenoanioni complecși:*



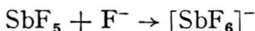
$$SiF_4 + 2\,F^- \rightarrow [SiF_6]^{2-}$$



$$PbCl_4 + 2\,Cl^- \rightarrow [PbCl_6]^{2-}$$



$$VF_5 + F^- \rightarrow [VF_6]^-$$



$$SbF_5 + F^- \rightarrow [SbF_6]^-$$

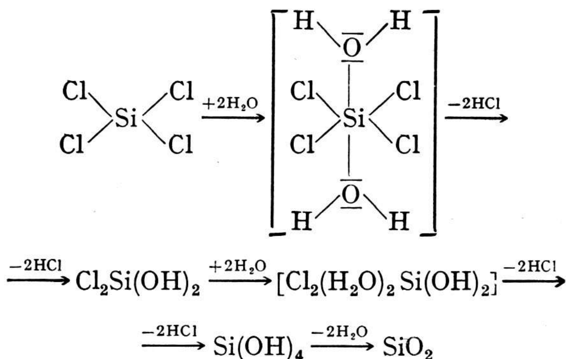
Dintre toți halogenii, *fluorul formează cele mai multe și cele mai stabile halogenuri* covalente *și în treptele de oxidare cele mai mari, datorită razei atomice cea mai mică* și energiei mai mari de legătură decît a tuturor celorlalți halogeni. Clorurile, bromurile și iodurile elementelor polivalente sînt mai puțin stabile decît fluorurile. Astfel, de pildă, PBr_5 se descompune în $PBr_3 + Br_2$, la ușoară încălzire.

La formarea halogenurilor superioare, un rol important îl are și efectul steric, respectiv raportul dintre mărimea razei atomului central și mărimea razei halogenului. Cînd raza atomului central este mare, numărul de coordinație poate crește pînă la 8, ca de exemplu: $(NH_4)_4[SnF_8]$ sau $K_3H[PbF_8]$.

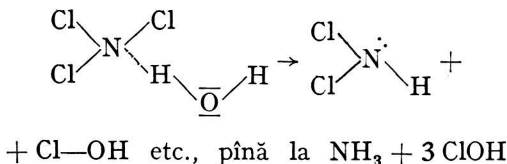
În cazul elementelor cu mai multe stări de oxidare, halogenurile superioare pot fi folosite ca agenți de halogenare (sau mai bine catalizatori de halogenare), deoarece atomii de halogeni din acești compuși sînt mai reactivi decît halogenii în stare elementară. *De asemenea, pe* de altă parte, *halogenurile superioare pot fi folosite*

ca agenți oxidanți, iar halogenurile inferioare ca agenți reducători. Astfel, de pildă, $Mn^{III}Cl_3$ este un oxidant $CrCl_2$ este un puternic reducător (Cr^{III} este mai stabil).

Halogenurile elementelor din perioada a II-a nu hidrolizează decît cu mare greutate și numai unele dintre ele. Comparativ, *halogenurile elementelor din perioadele a III-a, a IV-a și a V-a hidrolizează ușor. Situația se explică prin existența orbitalilor d lipsiți de electroni la aceste elemente, pe care se leagă intermediar, prin legături dative, molecule de apă.* În timp ce $SiCl_4$ de pildă hidrolizează puternic, CCl_4, care nu are orbitali *d* vacanți, nu hidrolizează decît foarte greu și la temperatură ridicată. Iată mecanismul hidrolizei $SiCl_4$:



Analog hidrolizează foarte ușor $SnCl_4$, $AsCl_3$ etc. Hidroliza se produce și în cazul NCl_3 deși, este vorba de un element din perioada a II-a, procesul este însă lent. Explicația este legată de prezența perechii de electroni neparticipanți la azot. Mecanismul reacției este:



$+ Cl—OH$ etc., pînă la $NH_3 + 3\,ClOH$

9.2.6.2. OXIHALOGENURI ȘI DERIVAȚI HALOGENAȚI AI OXIACIZILOR

Datorită hidrolizei, unii cationi formează halogenuri bazice, respectiv *oxihalogenuri.* Cationul în acești compuși primește sufixul -il. Exemplu: BiOCl — clorură de bismutil, UO_2Cl — clorură de uranil etc. *În cazul halogenurilor nemetalelor, prin hidroliză rezultă de asemenea oxihalogenuri,* de exemplu: $PCl_5 + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow POCl_3 + 2HCl$, *dar în acest caz procesul este ireversibil.* În primul caz, al BiOCl, adaosul de HCl retrogradează hidroliza, în al doilea caz, al $POCl_3$, nu are nici o influență vizibilă. Compusul $POCl_3$ este triclorura acidului fosforic.

9.2.6.3. COMPUȘI INTERHALOGENICI

Halogenii formează o serie de *compuși interhalogenici.* Fluorul formează trei compuși cu clorul, trei cu bromul și doi cu iodul. Clorul formează un singur compus cu bromul și doi cu iodul. Formula generală este XY_n, în care $n = 1, 3, 5, 7$. Valoarea lui n depinde de raportul razelor atomilor celor doi halogeni X și Y.

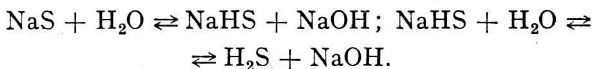
9.2.7. SULFURI

Sulfurile sînt combinații ale elementelor cu sulful. Ele au oarecare asemănare cu oxizii, sulful făcînd parte din aceeași grupă a sistemului periodic ca și oxigenul. *Sulfurile metalelor au caracter bazic* (sînt tiobaze), *sulfurile nemetalelor au caracter acid* (formează tioacizi) *. *Diferența esențială dintre sulfuri și oxizi rezultă din polarizabilitatea mult mai mare a anionului S^{2-} decît a O^{2-}. De aici* caracterul mai covalent, *culoarea* în general *mai profundă, și solubilitatea mai mică* a sulfurilor metalice, comparativ cu oxizii. *Sulfurile metalelor alcaline sînt solubile* și incolore. *Celelalte metale formează sulfuri insolubile, colorate,* multe dintre ele fiind negre. *Sulfurile figurează printre cei mai greu solubili compuși ai acestor metale. Sulfurile alcaline hid-*

---

* Aici trebuie avut în vedere de asemenea electronegativitatea apreciabil mai mică a sulfului față de cea a oxigenului (v. tabelul 4.6)

rolizează puternic, hidrogenul sulfurat fiind un acid bibazic extrem de slab:



$$NaS + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH; \; NaHS + H_2O \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows H_2S + NaOH.$$

Dacă și cationul corespunde unei baze slabe, hidroliza este totală. Astfel, Cr_2S_3, Al_2S_3 nu pot exista în prezența apei, hidrolizînd total cu formare de H_2S și $Me(OH)_3$. Aceste sulfuri pot fi obținute numai în absența apei. În cazul metalelor cu mai multe stări de oxidare, sulfurile în stările de oxidare inferioare sînt bazice, iar cele în stările de oxidare superioare sînt acide. Ex. $Sn^{II}S$ nu reacționează cu $(NH_4)_2S$, pe cînd $Sn^{IV}S_2$ reacționează dînd $(NH_4)_2Sn^{IV}S_3$.

Sulfurile nemetalelor sînt în general substanțe volatile: SF_6 (gaz foarte stabil), S_2Cl_2 (lichid), CS_2 (lichid) P_4S_{10} (solid, se topește la 200°C), ș.a.

9.2.8. SĂRURILE OXIACIZILOR

Sărurile oxiacizilor, ca și sărurile hidracizilor, *se obțin prin reacția dintre acizii respectivi și metale, ori hidroxizi sau oxizi ai metalelor.*

Solubilitatea și culoarea sărurilor oxiacizilor, ca și a sărurilor hidracizilor, este o *consecință a efectului de polarizare.*

Sărurile formate de cationii alcalini, cel mai puțin polarizanți, cu anionii slab polarizabili, ClO_4^-, ClO_3^-, NO_3^-, SO_4^{2-} *sînt incolore și foarte solubile în apă (excepție* $KClO_4$ greu solubil).

În cazul anionilor colorați, MnO_4^- (violet), $Cr_2O_7^{2-}$ (roșu-portocaliu) și sărurile alcaline sînt de asemenea colorate.

Anionii incolori și puternic polarizabili PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, ș.a. *dau săruri colorate, foarte greu solubile, cînd se unesc cu cationi puternic polarizanți.* Este cazul cationului Ag^+: Ag_3PO_4 (galben), Ag_3AsO_4 (brun-roșcat).

Dacă deformarea nu este chiar atît de mare, nu apare culoare, dar sarea e greu solubilă. Exemple: $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $BaSO_4$ etc.

Multe săruri ale oxiacizilor cristalizează cu apă de cristalizare. Ex: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (sarea lui Glauber), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (soda).

Stabilitatea termică a sărurilor oxiacizilor *este de asemenea dependentă de capacitatea polarizantă a cationului și de polarizabilitatea anionului. Dacă sarea are caracter puternic ionic, ea poate fi topită fără a se descompune. Cu cît datorită polarizării, crește caracterul covalent al legăturii, cu atît sarea se descompune mai ușor în oxidul metalului și anhidrida acidului.* Astfel, K_2CO_3 este mai stabil decît Li_2CO_3, $BaCO_3$ este mai stabil decît $CaCO_3$. Dacă se adaugă Na_2CO_3 peste o soluție de sare de mercur nu se formează carbonatul de mercur ci direct HgO și se degajă CO_2. Datorită aceluiași efect al fenomenului de polarizare, nu se cunosc carbonați ai cationilor cu sarcina mai mare de +2.

Sărurile oxiacizilor a căror anhidride sînt puternic *volatile se descompun ușor.* Astfel, bicarbonatul de sodiu, în soluție apoasă, se descompune la încălzire ușoară cu degajare de CO_2 și formare de carbonat. Acidul sulfuric deplasează CO_2 din carbonați. Anhidrida fosforică este mai stabilă decît anhidrida sulfurică, acidul fosforic este mai puțin volatil decît acidul sulfuric și-l poate deplasa. Cea mai nevolatilă anhidridă de acid este anhidrida acidului silicic SiO_2, care poate deplasa din sărurile lor toate anhidridele de acizi. Astfel, anhidrida fosforică poate fi obținută prin calcinarea fosfatului tricalcic cu SiO_2 — rezultă silicat de calciu și P_2O_5 —.

9.2.9. BORURI, CARBURI, AZOTURI

Analog cu halogenii, oxigenul și sulful, elementele electronegative *borul, carbonul și azotul* dau *boruri, carburi sau azoturi,* care pot avea caracter salin (cu metalele electropozitive), pot fi covalente (cu nemetalele) sau interstițiale (cu metalele tranziționale).

9.2.10. COMBINAȚII COMPLEXE

Au fost tratate în capitolul **6**. Exemple de combinații complexe se dau de asemenea și în cadrul prezentării grupelor.

9.3. STAREA NATURALĂ A ELEMENTELOR

Hidrogenul este cel mai răspîndit element din univers (în atmosfera stelelor și spațiul interstelar). Pe Pămînt se găsește combinat cu oxigenul sub formă de apă H_2O, apoi cu carbonul în compușii organici. Atmosfera Pămîntului conține urme de hidrogen în stratele superioare. *Oxigenul* este cel mai răspîndit element în învelișul gazos, lichid și solid al Pămîntului, sub formă de component al aerului (21% în volume), apă H_2O și respectiv silicați, carbonați și alte minerale.

Dăm, în continuare, cele mai importante forme sub care se găsesc în natură elementele din fiecare grupă a sistemului periodic:

Grupa Ia. Na: NaCl (sare gemă) — zăcăminte imense; K: KCl (silvina), $KCl \cdot MgCl_2$ (carnalita); Li, Rb și Cs: unii silicați.

Grupa IIa. Be: unii silicați; Ca: $CaCO_3$ (piatră de var, marmoră, cretă, calcită, aragonită), $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (dolomită), $CaSO_4$ (gips, anhidrit), $Ca_5(PO_4)_3F$ (apatită), CaF_2 (fluorită); Mg: $MgCO_3$ (magnezită), $CaCO_3 \cdot$ $\cdot MgCO_3$, $KCl \cdot MgCl_2$ (menționate); Sr: $SrCO_3$ (stronționită), Ba: $BaCO_3$ (witerită), $BaSO_4$ (baritina).

Grupa IIIa. B: $B(OH)_3$ (acid boric), $Na_2B_4O_7$ (kernit-borax); Al: AlO(OH) (bauxită), $Al(OH)_3$ (hidrargilită), Al_2O_3 (corindon, rubin, safir); Ga, In, Tl: unii silicați.

Grupa IVa. C: carbonați, cărbuni fosili, în organismele vii; Si: SiO_2 (silice-nisip), silicați; Ge: GeS_2 (în arghirodit), Pb: PbS (galenă); Sn: SnO_2 (casiterit).

Grupa Va. N: 79% din compoziția în volum a aerului atmosferic, intră în compoziția materiei vii (în constituția aminoacizilor); P: $Ca_5(PO_4)_3F$ (menționat); As, Sb, Bi: ca sulfuri.

Grupa VIa. O: menționat; S; nativ, sulfuri de metale grele, sulfați ($CaSO_4$, $BaSO_4$ — menționați —, în apele naturale); Se: însoțește sulful în zăcămintele de sulfuri metalice; Te: însoțește Au ca telururi de Au și de Ag.

Grupa VIIa. F: CaF_2, $Ca_5(PO_4)_3F$ (menționate), $Na_3[AlF_6]$ (criolită); Cl: NaCl; Br, I: în apa de mare ca NaBr și NaI.

Grupa VIIIa. He, Ne, Ar, Kr, Xe: în aerul atmosferic, în proporție de cca. 1% (în cea mai mare parte Ar, celelalte în proporție mică); He de asemenea și în cleveită — mineral de uraniu —; Rn: rezultă din transformarea radioactivă a Ra. Ca răspîndire în univers, He se situează imediat după H (He rezultă prin sinteză nucleară din H).

Grupa Ib. Cu: Cu_2S (calcosină), $CuFeS_2$ (calcopirită), $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ (malachită), $Cu(OH)_2 \cdot 2CuCO_3$ (azurită); Ag: Ag_2S (argentită), AgCl (kerargirită); Au: nativ.

Grupa IIb. Zn: ZnS (blendă); Cd: CdS; Hg: HgS (cinabru).

Grupa IIIb. Sc, Y, La: ca oxizi în monazită.

Grupa IVb. Ti: TiO_2 (rutil), $FeTiO_3$ (ilmenit); Zr: $ZrSiO_4$ (zircon), ZrO_2; Hf: însoțește Zr în mineralele acestuia.

Grupa Vb. V: ca sulfură (în patronită); Nb: niobat de Fe și Mn: Ta: tantalat de Fe și Mn.

Grupa VIb. Cr: $FeCr_2O_4$ (cromit: $FeO \cdot Cr_2O_3$); Mo: MoS_3 (molibdenit); W: wolframit (amestec de wolframiți de Fe, Mn, Ca).

Grupa VIIb. Mn: MnO_2 (piroluzită), MnO(OH) (manganită), Mn_3O_4 (hausmanită), $MnCO_3$ (rodocrizită); Tc: element sintetizat artificial, nu se găsește în natură; Re: însoțește în minereurile lor Mo, Pt, Cu.

Grupa VIIIb-Xb. Fe: Fe_3O_4 (magnetită), Fe_2O_3 (hematită), FeO(OH) (limonită), FeS_2 (pirită), $FeSO_3$ (siderită); Co: $CoAs_2$ (smaltină), CoAsS (cobaltină); Ni: NiS (milerită), NiAs (nichelină), silicat de Mg și Ni; Pt: nativ ca metal, aliat cu mici cantități de Fe, Cu și celelalte metale platinice; Ru, Os, Ir, Rh, Pd: alături de Pt (menționat).

Tabelul 9.2

CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ PERIFERICĂ A ELEMENTELOR **s**

Hidrogenul
$1s^1$

Grupa I*a*

ns^1		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
Li	$2s^1$	I
Na	$3s^1$	I
K	$2d^04s^1$	I
Rb	$4d^05s^1$	I
Cs	$5d^06s^1$	I
Fr	$6d^07s^1$	I

Grupa II*a*

ns^2		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
Be	$2s^2$	II
Mg	$3s^2$	II
Ca	$3d^04s^2$	II
Sr	$4d^05s^2$	II
Ba	$5d^06s^2$	II
Ra	$6d^07s^2$	II

Lantanide: ca oxizi în monazită.
Actinide. Ac: rezultă din dezintegrarea U; Th: ca silicat de Th în monazită; U: U_3O_8 (pehblendă).

9.4. GRUPELE DE ELEMENTE CONFORM SISTEMULUI PERIODIC

9.4.1. ELEMENTE *s*

Elementele s au unul sau doi electroni pe substratul ultim ns, adică au cu un electron sau doi mai mulți decît cei corespunzători configurației de gaz inert (v. tabelul 9.2 și tabelul 4.3)

Elementele *s* sînt: hidrogenul, metalele alcaline — grupa I*a* — și metalele alcalino-pămîntoase — grupa II*a* —.

9.4.1.1. HIDROGENUL

Hidrogenul molecular, H_2, *este un gaz incolor și inodor*, are densitatea mai mică decît a tuturor celorlalte gaze. Este stabil termic pînă la temperaturi ridicate. Energia de legătură a atomilor în molecula de hidrogen este mare (103 kcal/mol), de unde și reactivitatea nu prea accentuată. Cu oxigenul, fluorul și clorul reacționează violent (cu fluorul extrem de violent), după eliminarea inerției (flacără, scînteie electrică), formîndu-se respectiv H_2O, HF sau HCl. Cu alte nemetale reacționează mai greu. Cu bromul sau iodul necesită temperatură ridicată, de asemenea și cu sulful. Cu azotul, pentru a forma NH_3, necesită temperatură și presiune ridicată, precum și prezența unui catalizator (v. 8.3). Reacționează direct cu multe metale formînd hidruri metalice. Hidrogenul *formează compuși cu marea majoritate a elementelor* (excepție gazele rare). *Hidrurile sînt tratate aparte în* 9.2.1.

9.4.1.2. GRUPELE Ia ȘI IIa

Configurația electronică periferică a elementelor din grupa Ia este ns^1, *iar a elementelor din grupa IIa este* ns^2.

Datorită marii puteri de ecranare a configurației *miezului electronic de gaz inert, electronii* de valență

ns ai elementelor s sînt mai puțin legați decît electronii de valență ai tuturor celorlalte elemente. Elementele din grupele I*a* și II*a* *sînt* **m e t a l e   t i p i c e** (cu excepția beriliului, a se vedea mai departe). *Potențialele de ionizare corespunzînd formării de ioni* Me^{+} *sau* respectiv Me^{2+}, *avînd configurația de gaz inert, sînt cele mai mici* (v. fig. 4.15). *Aceste metale sînt puternic electropozitive, cu excepția beriliului în grupa IIa și într-o anumită măsură și a litiului în grupa Ia, caracterul metalic, în fiecare grupă, accentuîndu-se pe măsura creșterii numărului atomic,* primele elemente din grupe avînd caracterul cel mai puțin metalic. *Din cauza razelor atomice mici, ionii* Li^{+} *formează cîțiva compuși greu solubili, iar beriliul formează compuși covalenți.*

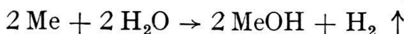
Datorită reținerii slabe a electronilor de valență, reactivitatea acestor elemente este mare. În natură, din acest motiv, nu se găsesc în stare liberă, ci numai sub formă de combinații. *Nu pot fi lăsate în contact cu aerul, deoarece se oxidează foarte ușor, din care cauză metalele alcaline, calciul, stronțiul și bariul se păstrează sub petrol.* Beriliul are o reactivitate redusă față de oxigen, iar magneziul se acoperă cu o pojghiță de oxid ce-l apără de oxidare mai departe. Metalele din aceste grupe se combină direct, reacționînd energic, în unele cazuri chiar la rece, ca halogenii (în special cu fluorul și clorul), cu oxigenul, cu sulful. Cu hidrogenul, la cîteva sute de grade, se formează hidruri ionice. Litiul și calciul se combină direct cu azotul, dînd nitruri, și cu carbonul, dînd carburi. În ceea ce privește oxigenul, franciul, rubidiul și cesiul se autoaprind în aer, litiul, sodiul și potasiul se aprind în aer după o încălzire slabă. *Elementele grupei IIa sînt ceva mai puțin reactive.* Beriliul este rezistent la acțiunea oxigenului, magneziul se aprinde în aer numai în formă de pulbere sau sîrmă, reactivitatea celorlalte elemente crește cu creșterea numărului de ordine.

Li, Na și K sînt mai ușoare decît apa. Legătura interatomică slabă în rețeaua metalelor alcaline face ca acestea să fie moi și să se topească la temperatura joasă. Li se topește la 197°C, Na, K și Rb la mai puțin decît 100°C, iar Cs la 29°C. Metalele alcalino-

pămîntoase au temperaturile de topire destul de ridicate (peste 600°C).

Prin ardere în aer uscat, dintre metalele alcaline numai litiul dă un oxid normal, Li_2O. *Celelalte dau peroxizi:* Na_2O_2, K_2O_2, Rb_2O_2, Cs_2O_2*. *Oxizii simpli se obțin* numai *în aer insuficient. Metalele alcalino-pămîntoase dau cu oxigenul oxizi.* Numai bariul poate da un peroxid BaO_2 mai stabil, ce se poate obține din BaO încălzit în aer la cca 500°C

Metalele alcaline dislocuiesc hidrogenul nu numai din soluțiile de acizi, ci și *din apă,* unde concentrația ionilor de hidrogen (hidroniu) este foarte mică, *rezultînd hidroxizi, care sînt bazele cele mai tari existente* și hidrogen:



$$2\,Me + 2\,H_2O \rightarrow 2\,MeOH + H_2 \uparrow$$

Calciul, stronțiul și bariul reacționează la fel, la rece, iar magneziul numai la cald. Beriliul nu reacționează practic cu apa. *Beriliul este amfoter,* metalul se dizolvă atît în soluții de acizi cît și de baze, hidroxidul de beriliu de asemenea (v. 9.5.5). *Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase sînt* de asemenea, practic, *baze tari,* dar *mai slabe decît hidroxizii metalelor alcaline* (v. 9.5.5.)

Hidroxizii metalelor alcaline nu pierd apa prin încălzire pentru a trece în oxizi. Se topesc fără descompunere. Excepție face numai litiul, elementul cel mai puțin electropozitiv, LiOH trecînd prin încălzire în LiO_2. Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase pierd apa prin încălzire, transformîndu-se în oxizi.

Compuși mai importanți ai elementelor din grupele Ia și IIa: Li_2CO_3 (greu solubil), NaCl, NaOH *(soda caustică),* $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ *(sodă),* Na_2O_2, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, KCl, KOH, K_2CO_3, KNO_3, $BeCl_2$, $(BeH_2)_2$, MgO (greu solubil), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4, \cdot 7H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, CaF_2, CaO (greu solubil), $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ (greu solubil), CaSO $\cdot 2H_2O$ *(ghipsul),* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $Ba(OH)_2$, BaSO (greu solubil), *com-*

---

* Produșii finali ai combinării cu oxigenul sînt superozizii de formulă generală MeO_2 (colorați), ce conțin în rețeaua cristalină ioni O_2^{2-}. Li nu poate forma oxizi superiori, datorită razei foarte mici a ionului Li^+.

plecşii ionilor metalelor din grupa IIa cu acidul etilendiaminotetraacetic.

9.4.2. ELEMENTE *p*

9.4.2.1. GENERALITĂŢI

Elementele p au 1—6 electroni pe stratul ultim, np, alcătuind grupele principale IIIa—VIIIa (v. tabelul 9.3, ce are menţionate şi stările de oxidare).

În grupa III*a*, primul element, borul (B), este un nemetal (unii autori îl clasifică drept semimetal), ultimul element, taliul (Tl), este un metal tipic, iar celelalte elemente, aluminiul (Al), galiul (Ga) şi indiul (In), sînt metale cu proprietăţi intermediare, comportîndu-se amfoter.

În grupa IV*a*, primul element, carbonul (C), este un nemetal tipic, staniul (Sn)şi plumbul (Pb) sînt metale bine caracterizate, amfotere, iar siliciul (Si) şi germaniul (Ge) sînt semimetale.

În grupa V*a*, azotul (N) şi fosforul (P) sînt nemetale, arsenul (As) şi stibiul (Sb) sînt semimetale (amfotere, stibiul are caracter metalic mai pronunţat), iar bismutul (Bi) este un metal tipic (bazic).

În grupa VI*a*, primele patru elemente, oxigenul (O), sulful (S), seleniul (Se), şi telurul (Te) sînt nemetale, iar ultimul, poloniul (Po) are caracter metalic.

Toate elementele grupei a VIIa, fluorul (F), clorul (Cl), bromul (Br), iodul (I) şi astatinul (At) sînt nemetale.

Grupa VIII*a* este grupa gazelor inerte: heliul (He), neonul (Ne), kriptonul (Kr), xenonul (Xe) şi radonul (Rn).

9.4.2.2. LEGĂTURI ŞI STĂRI DE OXIDARE. PERECHEA INERTĂ DE ELECTRONI ns^2

Caracteristic pentru elementele p este faptul că au în general mai multe stări de oxidare, diferind între ele prin două unităţi, ca urmare a decuplării şi participării

Tabelul 9.3

*CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ PERIFERICĂ A ELEMENTELOR p**

Grupa III*a*

s^2p^1		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
B	$2s^22p^1$	–III **III**
Al	$3s^23p^1$	(–III) **III**
Ga	$3d^{10}4s^25p^1$	(I), **III**
In	$4d^{10}5s^25p^1$	I, **III**
Tl	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	**I**, III

Grupa IV*a*

s^2p^2		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
C	$2s^22p^2$	**–IV**, II, **IV**
Si	$3s^23p^2$	–IV, (II), **IV**
Ge	$3d^{10}4s^24p^2$	–IV, II, **IV**
Sn	$4d^{10}5s^25p^2$	(–IV), **II**, **IV**
Pb	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	(–IV), **II**,IV

* Stările de oxidare mai importante (întîlnite mai des, sau mai stabile) sînt trecute cu caractere mai groase (aldine). Stările de oxidare instabile sau nesigure sînt trecute în paranteză.

Tabelul 9.3 (continuare)

Grupa V*a*

s^2p^3		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
N	$2s^22p^3$	**—III**, I, II, **III**, IV, **V**
P	$3s^23p^3$	**—III**, III, **V**
As	$3d^{10}4s^24p^3$	—III, **III**, **V**
Sb	$4d^{10}5s^25p^3$	(—III), **III,** V
Bi	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	(—III), **III**, V

Grupa VI*a*

s^2p^4		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
O	$2s^22p^4$	**—II**, (II)
S	$3s^23p^4$	**—II**, **IV**, **VI**
Se	$3d^{10}4s^24p^4$	—II, **IV**, **VI**
Te	$4d^{10}5s^25p^4$	—II, **IV**, VI
Po	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	(—II),**IV**, VI

Grupa VII*a*

s^2p^5		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
F	$2s^22p^5$	**—I**
Cl	$3s^23p^5$	**—I**, I, III IV, V, VI, **VI**
Br	$3d^{10}4s^24p^5$	**—I**, I, III, IV, **V**, VI
I	$4d^{10}5s^25p^5$	**—I**, I, III, **V**, VII
At	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	

Tabelul 9.3. (continuare)

Grupa VIIIa

s^2p^6		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
He	$1s^2$	
Ne	$2s^22p^6$	
Ar	$3d^03s^23p^6$	
Kr	$3d^{10}4s^24p^6$	II
Xe	$4d^{10}5s^24p^6$	II, IV, **VI**, VIII
Rn	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	II

la legături a electronilor ns^2 și a electronilor np împerechiați (în cazul grupelor VIa—VIIIa)*.

Elementele din perioada a II-a, ce au raza atomică foarte mică, realizează hibridizări sp^3, sp^2 sau sp. În cazul hibridizării sp^2, cele trei legături σ formate se suplimentează cu o legătură π (pp), iar în cazul hibridizării sp, cele două legături σ formate se suplimentează cu două legături π (pp). Elementele din perioada a III-a au volume atomice prea mari pentru a permite întrepătrunderea π (pp) între orbitalii *p ai* lor și orbitalii *p* ai partenerului. *La aceste elemente se produce o hibridizare spd^2 (sau p^3d), cele patru legături σ formate,* de orientare tetraedrică, *suplimentîndu-se cu legături π (pd) retrodonoare, formate prin întrepătrunderea orbitalilor p ocupați cu doi electroni ai partenerului și orbitalii d liberi ai elementului p* (v. 9.2.5. paragraful c). *Volumul*

* Azotul, clorul și bromul, din grupele cu electroni periferici în număr impar, a V-a și a VII a, printr-o dispunere convenabilă a electronilor, realizează o paletă largă de stări de oxidare, în oxizii, diferind în general chiar cu o singură unitate (v. tabelul 9.3).

atomic și *mai mare al elementelor din perioada a IV-a îngreunează și acest proces*, dar el se produce totuși parțial. *În cazul elementelor din perioadele a V-a și a VI-a volumul atomic este atît de mare încît nici formarea de legături π (pd) nu mai este posibilă.* Obișnuit *în aceste cazuri se produce o hibridizare* sp^3d^2 de tip octaedric, *formîndu-se exclusiv legături σ*. În multe cazuri *o parte din orbitalii hibrizi apăruți se ocupă cu perechi de electroni*, ce formează legături dative, sau rămîn electroni neparticipanți.

Un alt proces, care se manifestă în grupe cu începere din perioada a IV-a, este faptul că electronii ns^2 *încep a deveni „inerți", caracterul inert accentuîndu-se odată cu creșterea numărului atomic. Situația este datorată orbitalilor* $(n - 1)d$, *mai extinși, conținînd zece electroni, ce pătrund în mod apreciabil în substratul ns conținînd doi electroni, drept rezultat aceștia vor resimți și o parte din sarcina nucleară aferentă electronilor* $(n - 1)d^{10}$, *devenind mai puțin disponibili, respectiv „inerți". Prin trecerea la perioadele a V-a și a VI-a procesul se accentuează datorită micșorării generale a diferenței energetice dintre substraturi,* deci și dintre substraturile $(n - 1)d^{10}$ și ns^2, odată cu creșterea numărului atomic. În cazul perioadei VI-a, substraturile $6s$ și $5d$ și substratul $4f$ intercalat au după ocuparea cu electroni aproape aceeași energie. *Drept urmare* sarcina nucleară efectivă resimțită de *electronii* ns^2 este și mai mare, deci ei *devin și mai „inerți"*.

Perechea de electroni ns^2 își pune puternic amprenta pe elementele *p*. *Prezența „perechii inerte" de electroni** ns^2 *explică apariția la elementele p a unei stări de oxidare, mai joasă cu două unități decît numărul grupei (rezultînd din neparticiparea la legături a electronilor* ns^2*) și sporirea treptată*

* Conceptul de „pereche inertă de electroni" este criticat de unii autori, datorită unor lipsuri privind rigoarea și discordanța față de unele date energetice. Noi socotim că utilizarea sa „calitativă" poate aduce servicii demne de luat în considerare în tratarea comparată a elementelor.

a stabilității stării de oxidare mai joasă, în fiecare grupă, odată cu creșterea numărului atomic.

În cele ce urmează discutăm sub acest raport, elementele cu începere din perioada a III-a, prin cîteva exemple mai expresive.

În grupa III*a*, aluminiul are exclusiv starea de oxidare + III. La galiu și indiu apare și starea de oxidare +I, dar este nestabilă. Taliul este mai stabil în starea de oxidare +I, compușii de Tl(III) sînt oxidanți, reducîndu-se la Tl(I) (Tl_2O_3 se descompune la cca 100°, trecînd în Tl_2O)

În grupa IV*a*, siliciul are exclusiv starea de oxidare +IV. La germaniu apare și starea de oxidare +II, nestabilă. La staniu starea de oxidare +II prezintă importanță, compușii de Sn(II) fiind însă puternic reducători ($SnCl_2$ este puternic reducătoare, $SnCl_4$ este stabilă). În cazul plumbului, compușii în starea de oxidare +IV sînt oxidanți, cei în starea de oxidare +II sînt stabili (PbO_2 este puternic oxidant, PbO este stabil).

În grupa V*b*, în cazul fosforului, al treilea element din perioada a III-a (configurație electronică p^3), urmînd după aluminiu (p^1) și siliciu (p^2), care au o singură stare de oxidare pozitivă, egală cu numărul grupei, alături de starea de oxidare +V (egală cu numărul grupei), stabilă (P_4O_{10}), apare și o stare de oxidare +III, în care este puternic reducător (P_4O_6). Arsenul este reducător în starea de oxidare +III (AsO_3) și este oxidant în starea de oxidare +V (As_2O_5). Stibiul se comportă asemănător (Sb_2O_3 este reducător, dar mai puțin reducător decît As_2O_3, Sb_2O_5 este oxidant, mai oxidant decît As_2O_5). Bismutul este foarte nestabil și oxidant în starea de oxidare +V (Bi_2O_5) și stabil în starea de oxidare +III (Bi_2O_3).

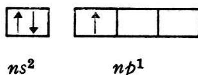
În grupa VI*b*, sulful, element ce urmează după fosfor (sulful are configurația electronică p^4), este stabil în starea de oxidare egală cu numărul grupei +VI (SO_3) și este reducător în starea de oxidare +IV (SO_2). Seleniul și telurul sînt oxidanți în starea de oxidare

+VI (SeO_3 și TeO_3 trec prin încălzire în SeO_2 și respectiv TeO_2 — care se reduc ușor la Se și Te).

În cazul grupei VII*a*, clorul (p^5), element ce urmează după sulf, este mai stabil în starea de oxidare egală cu numărul grupei +VII, decît în starea de oxidare +V (Cl_2O_5 este foarte nestabil — trece imediat în ClO_2 și O_2—, Cl_2O_7 este stabil — poate fi distilat—). Comparativ, nu se cunoaște Br_2O_7 (nici Br_2O_5, există însă $HBrO_3$), I_2O_7 este extrem de nestabil, I_2O_5 este stabil. Starea de oxidare mai joasă, +V, se stabilizează odată cu creșterea numărului atomic.

9.4.2.3. Grupa III*a*

Elementele din această grupă, borul (B), *aluminiul* (Al), *galiul* (Ga), *indiul și taliul* (Tl) (v. tabelul 9.3) ***au trei electroni în stratul de valență, doi în substratul s și unul într-un orbital p*:**



ns^2 np^1

Borul este nemetal, aluminiul, galiul și indiul sînt metale amfotere (la indiu predomină caracterul bazic), *iar taliul este un metal tipic*.

Borul și aluminiul nu pot avea decît stările de oxidare — *III* (în hidruri) *și* +*III* (în ceilalți compuși). *Cu începere de la galiu*, datorită apariției unui subnivel de electroni $(n-1)d^{10}$, perechea de electroni ns^2 începe să devină din ce în ce mai „inertă". *Apare* astfel și *starea de oxidare +I, la galiu și indiu nestabilă, la taliu mai stabilă decît starea de oxidare +III, datorită inerției maxime a electronilor* ns^2. *Compușii de taliu în starea de oxidare +III sînt oxidanți*, nestabili și *trec ușor în starea de oxidare +I, stabilă*.

Borul hibridizează sp^2 *sau* sp^3 (a se vedea în continuare) *și formează numai compuși covalenți*.

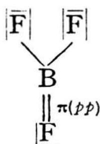
Și aluminiul, și în mai mică măsură galiul, formează o serie de compuși covalenți. Indiul și în măsură și mai mare taliul formează compuși cu caracter predominant ionic. Hidrura, bromura și iodura de aluminiu,

AlH_3, $AlBr_3$, AlI_3 sînt covalente. Clorura de aluminiu, în stare de vapori este covalentă, iar în stare solidă este ionică. Fluorura de aluminiu, AlF_3, este un compus ionic. Halogenurile galiului și în măsură și mai mare cele ale indiului au un caracter predominant ionic. Caracterul compușilor cu oxigenul (situat ca electronegativitate imediat după fluor): covalent în cazul borului, predominant ionic în cazul aluminiului, ionic în cazul celorlalte elemente.

Cu oxiacizii, aluminiul, galiul, indiul și taliul formează săruri, compuși ionici tipici. Menționăm astfel sulfatul de aluminiu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ și alaunul $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Taliul este elementul cu caracterul cel mai metalic. În timp ce la dizolvarea în acid sulfuric, în cazul Al se formează $Al_2(SO_4)_3$, la dizolvarea Tl, se formează sulfatul de Tl(I): Tl_2SO_4. Compușii de Tl(III) se obțin prin oxidarea compușilor de Tl(I).

În compușii lor covalenți, elementele din grupa IIIa sînt deficitare în electroni. Formînd cu cei trei electroni din ultimul strat, trei covalențe, le mai lipsesc doi electroni pînă la octet. Completarea octetului se poate realiza pe diverse căi. În 5.3.2.4 *s-a arătat cum se realizează octetul prin formare de legături tricentrice* (diboranul (B_2H_6)), *ori prin formare de dimeri* (Al_2Cl_6). *O altă cale este* prin *formarea de legături* $\pi(pp)$ *retrodonoare*. Existența unor astfel de legături explică de ce moleculele de acid boric $B(OH)_3$, BF_3, BCl_3 sînt monomere. *O pereche de electroni neparticipanți ai unui atom de oxigen sau de halogen formează o legătură retrodonoare cu atomul de bor hibridizat* sp^2 *(molecula este plană):*



În sfîrșit, o altă cale este formarea de complecși. Atomul de bor hibridizează sp^3. *Trei orbitali hibrizi se ocupă cu cîte un electron și formează trei legături* σ. *Pe*

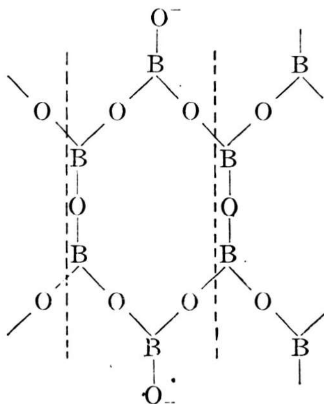
orbitalul vacant se leagă dativ o particulă de ligand, printr-o pereche de electroni neparticipanți. În 9.5.1 s-a arătat formarea ionului $[BH_4]^-$. Alt exemplu este acidul tetrafluoroboric $H[BF_4]$ care rezultă din HF și BF_3, sau $H_3\overset{+}{N}—\overset{-}{B}F_3$ ce rezultă din BF_3 și NH_3.

Borul se combină la cald cu oxigenul și *cu halogenii. Cu carbonul* dă carbura de bor (B_4C), compusul cel mai dur care se cunoaște. *Cu multe metale* formează boruri (din borura de magneziu, Mg_3B_2, prin tratare cu HCl rezultă hidrurile de bor, din care cea mai importantă este B_2H_6, substanță gazoasă).

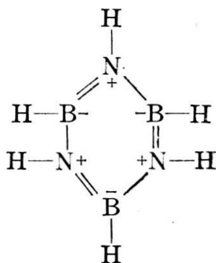
Aluminiul deși este un metal *foarte activ*, *se conservă foarte bine în aer, deoarece se acoperă cu o peliculă aderentă, foarte subțire, de oxid, care îl protejează.* Din cauza acestei pelicule nu reacționează cu apa, cu toate că are un potențial de oxidare aproape egal cu al sodiului. Comparativ, galiul și indiul sînt stabili față de aer, taliul însă se acoperă cu o peliculă de oxid protector. *Aluminiul se dizolvă ușor în HCl și H_2SO_4 diluați, cu formare de ioni Al^{3+} și hidrogen.* Acidul azotic, chiar diluat, îl pasivează. Aluminiul *se dizolvă de asemenea în soluții de hidroxizi alcalini dînd aluminat și hidrogen. Galiul și indiul se comportă asemănător aluminiului, cu deosebirea că indiul nu se dizolvă în baze. Taliul nu se dizolvă în baze, se dizolvă însă ușor în acizi diluați cu formare de ioni Tl^+ și hidrogen. Aluminiul reacționează, la încălzire, cu oxigenul, cu mare degajare de căldură, formîndu-se Al_2O_3. Galiul, indiul și taliul* se *comportă asemănător, oxizii rezultați însă au călduri de formare mai mici. Cu halogenii, toate aceste metale reacționează energic, exoterm.* Fluorurile se obțin de preferință, prin reacția metalelor respective cu HF anhidru.

Compușii remarcabili ai elementelor din grupa IIIa sînt: $B(OH)_3$ *(acidul*

boric, substanță solidă albă*), $Na_2B_4O_7$ *(boraxul,* v. structura în continuare), B_2H_6 *(diboranul,* structura dată în fig. 5.30), BF_3, $B_3H_6N_3$ *(borazolul,* lichid incolor v. structura în continuare), AlF_3, $(AlCl_3)_2$, $Al(OH)_3$ (amfoter), $AlO(OH)$, Al_2O_3, $Na_3[AlF_6]$ *(hexafluoroaluminat de sodiu)*, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ *(alaunul)*, $Ga(OH)_3$ (amfoter), $In(OH)_3$ (bazic), TlCl, TlOH (bazic), Tl_2O, $TlCl_3$, $TlH(SO_4)_2 \cdot H_2O$.



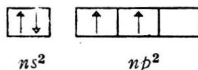
tetraborat (lanț dublu) $[B_4O_7^{2-}]_n$
(pentru analogie v. polisilicații fig. 9.7.)



borazolul

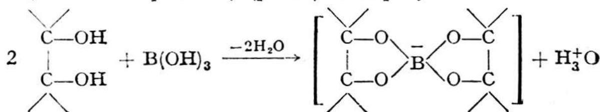
9.4.2.4. **Grupa IV*a***

Elementele din această grupă (v. tabelul 9.3) ***au*** *configurația electronică periferică:*



---

* *Acidul boric în soluție apoasă este un acid foarte slab monobazic* ($B(OH)_3 + 2\,H_2O \rightarrow [B(OH)_4]^- + H_3^+O$ datorită deficitului de electroni). *Cu alcoolii polivalenți* (polioli) *dă complecși care sînt acizi tari:*



Carbonul (C) *și siliciul* (Si) *sînt nemetale. Germaniul* (Ge), *staniul* (Sn) *și plumbul* (Pb) *sînt metale, toate cu caracter amfoter. Contrastul între primul element din grupă, carbonul, și ultimul element, plumbul, este mai mare în această grupă decît în toate celelalte. Trecerea de la caracterul nemetalic,* la cel intermediar și apoi *la caracterul metalic, are loc* treptat, *bine marcat*, progresiv.

Carbonul și siliciul au, în mod obișnuit, starea de oxidare — IV (în hidruri), *sau +IV. Numai în puțini compuși întîlnim starea de oxidare +II* (de exemplu CO*). Cu începere de la germaniu, datorită efectului celor 10 electroni $(n-1)d$, electronii ns^2 devin din ce în ce mai inerți. În consecință, *starea de oxidare +II apare ca prezentînd importanță la germaniu, este o caracteristică importantă pentru staniu, iar plumbul are stabilitatea cea mai mare în starea de oxidare +II. Compușii de Ge* (II) *și Sn*(II) *sînt reducători, cei de Pb* (II) *sînt stabili, iar cei de Pb*(IV) *sînt puternic oxidanți.*

La carbon și siliciu, datorită volumului atomic mic, cedarea a patru electroni, cu *formarea de ioni* X^{4+} *nu este posibilă. Aceste elemente nu se pot lega decît covalent. Unul din electronii* ns^2 *este promovat pe un orbital p, după care are loc o hibridizare* sp^3, *sau mai rar* sp^2, *ori sp.* Carbonul și siliciul *au un miez electronic care ecranează eficient electronii de valență* ns^2 *față de sarcina nucleară* ($1s^2$ în cazul carbonului, și $1s^22s^22p^6$ în cazul siliciului) și astfel favorizează procesul de promovare și hibridizare menționat.

Ioni X^{4+} *pot forma numai germaniul, staniul și plumbul* și anume *în oxizii* GeO_2, SnO_2 și PbO_2 *și în fluorurile* GeF_4, SnF_4, PbF_4. *Celelalte tetrahalogenuri sînt predominant covalente. Dihalogenurile de* Sn(II) *și în special de Pb*(II) *au caracter salin.*

Anioni monoatomici X^{4-} *formează numai carbonul, în carburile ionice* ale metalelor electropozitive (Be_2C și Al_4C_3) și acești ioni sînt *stabili numai în stare solidă.* Anionii C^{4-} sînt puternic polarizați de către cationii de care sînt legați.

---

* Formula de structură: $|\overset{-}{C}\equiv\overset{+}{O}|$

Trebuie subliniată, în mod special, tendința foarte accentuată a atomilor de carbon de a forma legături între ei și cu hidrogenul, practic *nelimitată, fapt ce face posibilă existența uriașului număr* de hidruri, respectiv *de hidrocarburi* și în general de compuși organici. *Faptul se datorește, pe de o parte, energiei mari a legăturilor C—H și C—C,* respectiv 99 și 81 kcal/mol (stabilitate termodinamică) *și* pe de alta, *inerției foarte mari* (stabilitate cinetică, *datorită atît lipsei de electroni neparticipanți cît și de orbitali d la atomul de carbon*).

Și siliciul formează lanțuri de atomi de siliciu și hidruri analoage hidrocarburilor, numite silani, dar legăturile Si-Si și Si-H sînt foarte reactive*.

Numărul de coordinație față de hidrogen pentru toate elementele din grupă *este patru.*

Carbonul este singurul element din grupă care poate forma legături duble, siliciul și celelalte elemente cu numere atomice mai mari formează numai legături simple (v. **5.3.1**). Din cauza aceasta bioxidul de carbon există ca molecule simple, $|\overline{O}=C=\overline{O}|$, în timp ce bioxidul de siliciu nu poate exista decît ca macromolecule $\left(\begin{array}{c} | \\ —Si—O— \\ | \\ O \\ | \end{array}\right)_n$, valențele în jurul atomului de Si fiind orientate tetraedric.

Numărul de coordinație față de oxigen este 3, în cazul carbonului (în $C(OR)_4$ fiind 4), *în cazul siliciului și germaniului maximum 4, iar în cazul staniului și plumbului 6.* Exemplu: hexahidroxi-stanatul de potasiu $K_2[Sn(OH)_6]$).

Numărul de coordinație maxim față de halogeni în cazul carbonului este 4 (de ex. CCl_4). *În cazul celorlalte elemente, el poate fi mai mare întrucît au și orbitali d*

* Hidrura de siliciu cu catena cea mai lungă este Si_6H_{14}. În ceea ce privește Ge, acesta poate forma cel mult Ge_3H_8, iar Sn și Pb pot forma numai SnH_4 și PbH_4. În timp ce CH_4 se descompune abia la cca 800°C, SiH_4 se descompune la cca 450°C, SnH_4 la 150°C iar PbH_4 la 0°C.

(carbonul nu are orbitali *d*). *Alt factor determinant* în această privință *este cel steric* (volumul atomic, respectiv *raza atomică*). Astfel, siliciul *are față de fluor numărul de coordinație 6* ($K_2[SiF_6]$), *iar față de ceilalți halogeni, 4. Staniul și plumbul ajung la numărul de coordinație 8 față de fluor, și 6 față de clor și brom* (exemple: $K_3H[SnF_8]$, $H_2[SnBr_6]$.

Carbonul se găsește sub forma a două modificații alotropice, diamantul și grafitul (structura v. 7.4.5 și 7.4.8). Diamantul este cea mai dură substanță după carbura de bor. Este puțin reactiv. În oxigen se aprinde la cca 800°C. Acizii, bazele și halogenii nu reacționează cu *diamantul*, el *este oxidat numai de hipocloritul de calciu* sau prin topire cu KNO_3. *Grafitul este* cu ceva *mai reactiv*. Prin descompunerea substanțelor organice, la temperatură înaltă, în absență de aer („distilare uscată"), rezultă așa-numitul „carbon negru" — carbon pur—microcristalin, avînd cristale ca cele ale grafitului. Carbonul negru este mai reactiv, se aprinde pe la 300—400°C. Se combină la cald cu fluorul, dînd CF_4, cu sulful dînd CS_2 (sulfura de carbon), cu azotul dînd $(CN)_2$ (dician), cu metalele dînd carburi metalice.

Siliciul curat *formează cristale de aceeași structură ca și diamantul* (fig. 9.1). *O formă analoagă grafitului nu există. Cu fluorul, siliciul se combină chiar la temperatura camerei, dînd SiF_4.* Cu ceilalți halogeni, cu oxigenul și cu sulful, se combină la temperatură ridicată, dînd respectiv $SiCl_4$, $SiBr_4$, SiO_2, SiS_2. Se combină de asemenea, la temperatură ridicată, cu N, C și B (dă respectiv Si_3N_4, SiC, SiB_3). Cu metalele formează siliciuri. Siliciul cristalizat nu reacționează cu acizii la rece (cu excepția HF cu care dă acid hexafluorosilicic $H_2[SiF_6]$). *În mod caracteristic siliciul reacționează chiar la rece cu soluții de hidroxizi alcalini dînd silicatul*

respectiv, și hidrogen (v. 9.6.1). Datorită hidrolizei aproape totale a silicatului alcalin, cu formare de acid silicic — acid foarte slab —, reacția se produce chiar cu o cantitate mică de hidroxid, deoarece acesta se regenerează continuu.

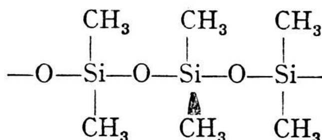
Germaniul, staniul și plumbul sînt metale cenușii. La temperatura ambiantă Ge și Sn sînt stabile față de aer, Pb se acoperă cu un strat protector de oxid. *La cald, se formează succesiv oxizi de tipul* MeO și Me_2O, *toți avînd caracter amfoter. În cazul oxidului de germaniu* (IV), GeO_2, și a *oxidului de staniu* (IV), SnO_2, *predomină caracterul acid. Oxizii de germaniu* (II) *și de plumb* (IV), GeO *și* PbO_2, *sînt forme mai puțin stabile, tinzînd a trece în* GeO_2 *și respectiv PbO.* Dacă se încălzește PbO în aer rezultă Pb_3O_4 ($2PbO \cdot PbO_2$). *Prin tratare cu acid azotic mai concentrat Ge trece în .*GeO_2, *Sn în acid metastanic* $Sn(OH)_4$, *iar Pb în* $Pb(NO)_3)_2$. *Cu* acid azotic diluat (și alți *acizi diluați*) se *formează cationi* Me^{2+} *și hidrogen.*

Dintre compușii grupei IV*a se remarcă:* CO *(oxidul de carbon,* gaz incolor și inodor, toxic, foarte puțin solubil în apă, rezultă la arderea carbonului în aer insuficient, arde trecînd în CO_2 cu mare degajare de căldură), CO_2 *(bioxidul de carbon,* gaz incolor, mai greu decît aerul), H_2CO_3 *(acidul carbonic*), carbonații,* CCl_4 *(tetraclorura de carbon),* CS_2 *(sulfura de carbon),* SiC *(carbura de siliciu),* HCN *(acidul cianhidric,* gaz extrem de toxic), C_2Ca *(carbura de calciu),* SiO_2 *(bioxidul de siliciu* foarte răspîndit în natură, există în trei forme cristaline: cuarț, tridimit, cristobalit), SiF_4, $H_2[SiF_6]$, *silanii* (SiH_4... Si_6H_{14}), *siliconii* (v. formula structurală, în continuare), *acidul silicic, acizii polisilicici* (v. formulele structurale în continuare), $Na[Me(OH)_3]$ *(hidroxistanit — plumbit — de sodiu),* $Na_2[Me(OH)_6]$ *(hidroxistanat — plumbat — de sodiu),* SnO_2, $SnCl_4$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, PbO,

---

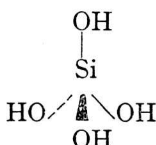
* Acidul carbonic, bibazic, foarte slab (neizolabil), rezultă prin reacția: $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$ (echilibrul mult deplasat spre stînga). Sărurile sale se numesc carbonați. Exemple: Na_2CO_3, $NaHCO_3$.

PbO_2, Pb_3O_4 *(miniu-roșu)*, $PbCl_2$, PbSO (alb, greu solubil), $Pb(NO_3)_2$, PbS (negru , greu solubil).

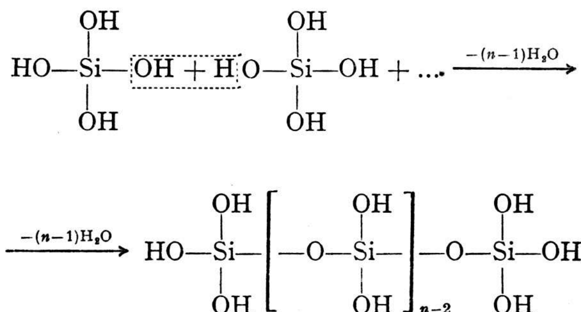


fragment al unei macromolecule de silicon

La acidularea unei soluții diluate apoase *de silicat de sodiu, se pune în libertate acid ortosilicic,* H_4SiO_4, *acid foarte slab, tetrabazic,* de structură tetraedrică:



Chiar de la formare, începe a se dezvolta un proces de condensare, eliminîndu-se apă și rezultînd acizi polisilicici:



În toți acizii polisilicici și în polisilicații corespunzători, foarte răspîndiți în natură, atomii de siliciu sînt înconjurați tetraedric de 4 atomi de oxigen, de care

sînt legați covalent. Cel mai simplu ion este cel de ortosilicat, SiO_4^{4-} (fig. 9.4.,I). Din 2 molecule de acid ortosilicic rezultă *acidul pirosilicic* $H_6Si_2O_7$, anionul pirosilicic fiind $Si_2O_7^{6-}$ (fig. 9.4. II). Un număr de 3—6 molecule de acid ortosilicic se pot cicliza, rezultînd acizi ciclici de formulă generală $(H_2SiO_3)_n$, anionii avînd formula $(SiO_3^{2-})_n$ (fig. 9.4. III, IV, V). Cei mai răspîndiți silicați din natură sînt silicații cu structură

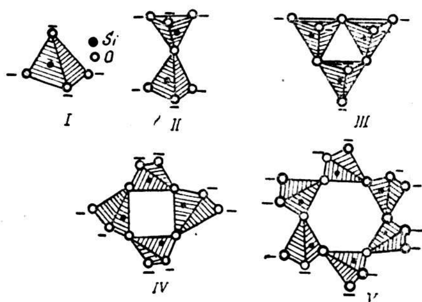


Fig. 9.4. Anioni silicici: ortosilicat (*I*), SiO_4^{4-}; *pirosilicat* (II) $Si_2O_7^{6-}$; *polisilicați ciclici — insulari* (III, IV, V), $(SiO_3^{2-})_n$

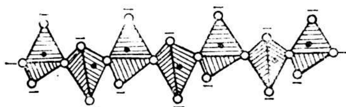
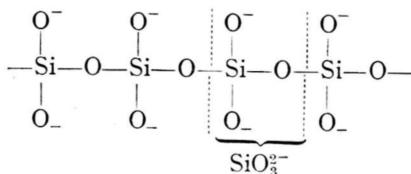


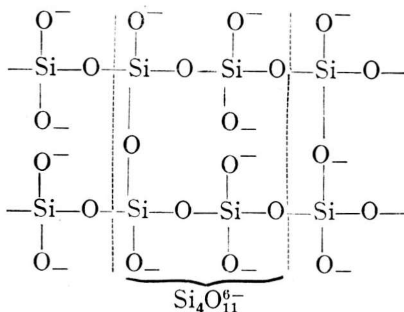
Fig. 9.5. Fragment de macroanion polisilicic, lanț simplu, $(SiO_3^{2-})_n$

în lanțuri simple, lanțuri duble, straturi. În cazul *lanțurilor simple* (catene macromoleculare infinite), tetraedrii sînt uniți prin 2 colțuri. Formula acidului polisilicic corespunzător este $(H_2SiO_3)_n\ H_2O$. Elementul structural este H_2SiO_3, respectiv anionul

SiO_3^{2-}. Iată un fragment de moleculă de polisilicat cu structura în lanț (fig. 9.5):



În cazul *lanțurilor duble* structura este (fig. 9.6):



Elementul structural este anionul $Si_4O_{11}^{6-}$ iar formula generală $(Si_4O_{11}^{6-})_n$.

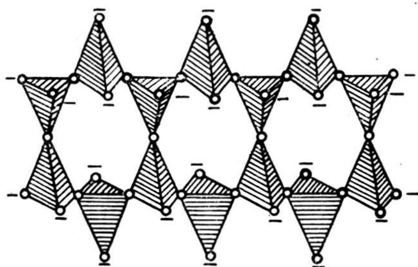
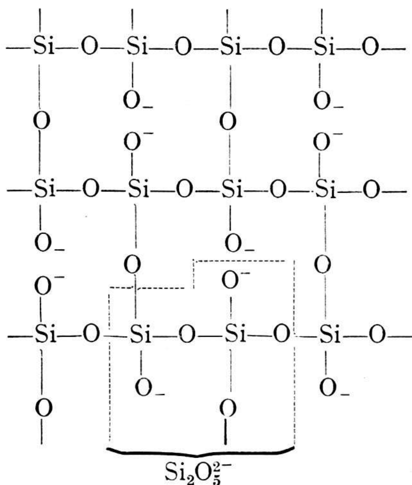


Fig. 9.6. Fragment de macroanion polisilicic lanț dublu, $(Si_4O_{11}^{6-})_n$

Dacă polimerizarea se realizează prin unirea a **3** colțuri tetraedrice, rezultă o *structură bidimensională în straturi* (fig. 9.7):



Elementul structural este anionul $Si_2O_2^{5-}$ iar formula generală $(Si_2O_5^{2-})_n$. În această clasă intră caolinita, component principal al argilei.

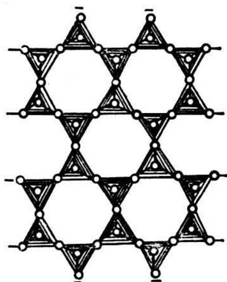
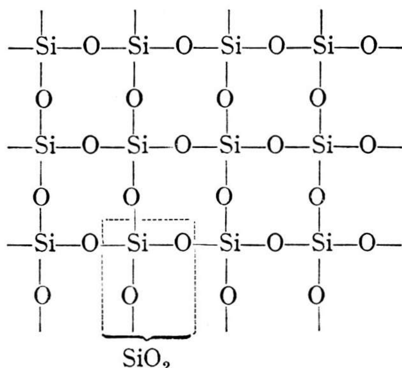


Fig. 9.7. Fragment de macroanion polisilicic bidimensional (foi-straturi). $(Si_2O_5^{2-})_n$

Prin unirea tetraedrilor în toate cele 4 colțuri rezultă o *structură tridimensională* (fig. 9.8):



Elementul structural este SiO_2, formula generală $(SiO_2)_n$. În această clasă intră cuarțul.

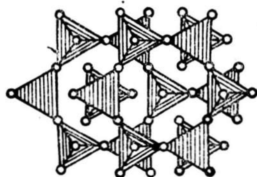
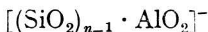


Fig. 9.8. Macromoleculă tridimensională de $(SiO_2)_n$

În rețeaua cristalină a *diverșilor polisilicați, siliciul poate fi înlocuit parțial cu aluminiul,* care are aproximativ aceeași rază atomică. *Numărul atomilor de oxigen rămînînd același* (coordinare tetraedrică), rezultă că *molecula dobîndește cîte o sarcină negativă pentru fiecare atom de aluminiu ce intră în rețea* *. În consecință, *pentru electroneutralitate, la fiecare sarcină negativă*

* Aluminiul cîștigă un electron. Situația este analoagă cu cea din aluminați: $Na^+ [Al(OH)_4]^-$

apărută, rețeaua se îmbogățește cu cîte un cation monovalent. Astfel, dacă un atom de siliciu, din bioxidul de siliciu, electric neutru, este înlocuit cu un atom de aluminiu, vom avea:

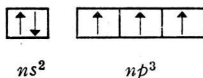


$$[(SiO_2)_{n-1} \cdot AlO_2]^-$$

În grupa silicaților tridimensionali astfel formați intră zeoliții și feldspații, minerale foarte importante.

9.4.2.5. **Grupa V*a***

Elementele din această grupă (v. tabelul 9.3) *au configurația electronică periferică:*



ns^2 np^3

Azotul (N) și fosforul (P) sînt nemetale, arsenul (As) și stibiul (Sb) sînt semimetale (amfotere, stibiul are caracter metalic mai pronunțat), iar bismutul (Bi) este un metal tipic (bazic).

Caracteristica principală a acestor elemente este faptul că în starea fundamentală au 3 electroni neîmperecheați.

Pentru realizarea octetului există două posibilități: adiția a trei electroni și formarea de ioni X^{3-}, sau formarea a trei legături covalente. Adiția a trei electroni necesită o mare cantitate de energie. *Numai azotul și în mai mică măsură fosforul, cele mai electronegative elemente din grupă, pot forma ioni X^{3-} și aceasta numai în unire cu metalele cele mai electropozitive. Rezultă nitruri* (azoturi), *sau fosfuri* (de ex. Li_3N, care se obține ușor, la temperatura camerei). *Acești compuși nu sînt stabili în prezența apei, hidrolizează puternic* rezultînd hidrurile respective (NH_3 sau PH_3) și hidroxizii metalici corespunzători. *Nestabilitatea se explică prin sarcina negativă în exces foarte mare 3— față de sarcina nucleară pozitivă.*

Eliminarea celor 5 electroni de valență, pentru a se forma ioni X^{5+}, necesită o prea mare energie. Nici unul din membrii grupei nu poate forma ionii de acest tip. *Eliminarea a 3 electroni p pentru a forma ioni* X^{3+}, *de configurație periferică ns^2, necesită de asemenea o energie considerabilă, deoarece reprezintă distrugerea configurației stabile np^3 (substrat p semiocupat). Ultimele două elemente, stibiul și mai ales bismutul, au suficient caracter metalic pentru a forma ioni X^{3+}, ce sînt prezenți în sărurile cu oxiacizi tari,* ca de ex.: $Sb_2(SO_4)_3$, $Bi(ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$ *și* deasemenea *în fluoruri*, ca de ex. BiF_3.

Cei 3 electroni neîmperechiați sînt folosiți pentru a forma legături covalente în compuși ca: trihalogenurile NF_3, PCl_3, sau *hidrurile* NH_3, PH_3 *etc.*

În NF_3 azotul se află în starea de oxidare +III, iar în NH_3 în starea de oxidare —III (după natura partenerului; fluorul este cel mai electronegativ element). *Momentul dipolar al moleculei NF_3 comparativ cu cel al moleculei NH_3 este redat în fig. 9.9.* El *reiese din orientarea inversă a momentelor legăturilor* N—H *și* N—F, electronii neparticipanți avînd o contribuție importantă în valoarea sa. *În molecula NF_3 perechea de electroni neparticipanți* a azotului *este puternic atrasă de* atomii de *fluor și sînt nedisponibili. Molecula*

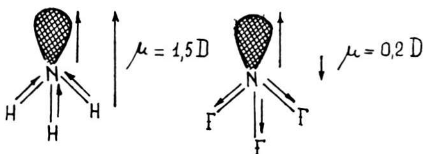


Fig. 9.9. Momentele electrice ale moleculelor NH_3 *și* NF_3 *(rezultă din însumarea vectorială a momentelor legăturilor)*

NF_3 nu reacționează ca o bază Lewis. În halogenurile NCl_3, NBr_3, NI_3, azotul are polaritate negativă ca și în NH_3. Diferența aceasta de polaritate face ca *prin hidroliză* în cazul NF_3 să rezulte HF și N_2O_3, iar în celelalte cazuri NH_3 și acizi hipohalogenoși (ca de ex. HClO etc.). *Elementul mai electronegativ leagă hidrogenul.*

În cazul fosforului, arsenului și stibiului, se pot forma 5 covalențe (un electron ns este promovat pe subnivelul d după care are loc o hibridizare sp^3d), ca de pildă în pentahalogenurile PCl_5, AsF_5, $SbCl_5$ ș.a., de formă bipiramidă-trigonală. *Starea de oxidare a P, As și Sb în acești compuși este + V. Capacitatea de a forma 5 covalențe scade pe măsura creșterii numărului atomic datorită caracterului* din ce în ce mai *„inert" al perechii de electroni ns^2.*

Azotul nu poate avea 5 covalențe deoarece nu are orbitali d, fiind un element din perioada a II-a. *El poate avea în total maximum 4 covalențe (ca de ex. în ionul* NH_4^+*). Poate avea însă starea de oxidare + V* (ca de exemplu în HNO_3).

Numai azotul este capabil să formeze molecule biatomice N_2 în care cei doi atomi sînt triplu legați $|N{\equiv}N|$ (v. fig. 5.16). Molecula de azot este foarte stabilă datorită întrepătrunderii înaintate a orbitalilor *p* în cele două legături π, raza atomică fiind foarte mică. *Ea este cea mai stabilă — chiar inertă — moleculă biatomică.* Sînt necesare 225 kcal pentru a desface molecula de azot, comparativ cu energia de disociere a moleculei de H_2 care este de 103 kcal, sau cu cea a moleculei de O_2 care este de 117 kcal. *Una din consecințele principale ale acestei stabilități este faptul* că *cei mai mulți compuși ai azotului sînt nestabili termic, tinzînd a trece în* N_2.

La fosfor, arsen și stibiu se cunosc atît molecule tetraedrice P_4, As_4, Sb_4, din ce în ce mai puțin stabile, *cît și forme metalice. Bismutul apare numai cu o structură metalică* (v. fig. 9). La temperatură înaltă toate aceste elemente formează molecule biatomice (de structură necunoscută).

Hidrurile avînd formula: XH_3 *au doi electroni neparticipanți, putînd fixa astfel un proton cu formare de ioni -oniu*, ca de ex. NH_4^+ (*amoniu*), PH_4^+ (*fosfoniu*). *Tendința de a fixa un proton slăbește* în seria NH_3, PH_3, AsH_3, *odată cu creșterea numărului atomic*, respectiv odată cu accentuarea caracterului inert al electronilor neparticipanți și cu scăderea electronegativității. Ionul de stiboniu SbH_4^+ nici nu pare a exista. *Sărurile de* PH_4^+ *și de* AsH_4^+ *se pot obține numai în mediu anhidru*, în prezența apei hidrolizează total cu formarea hidrurii și acidului respectiv. În afară de caracter bazic, *hidrurile manifestă și un caracter slab acid, putînd forma săruri, ca de pildă amidura de sodiu* $Na^+NH_2^-$ etc ... *Formarea amoniacului este exotermă, formarea tuturor celorlalte hidruri are loc endoterm*, stabilitatea lor scăzînd în ordinea PH_3, AsH_3, SbH_3, BiH_3, odată cu creșterea numărului atomic. *Hidrurile* SbH_3 *și* BiH_3 *sînt extrem de nestabile.*

Formarea oxizilor de azot are loc endoterm *. *Formarea oxizilor tuturor celorlalte elemente din grupă se produce exoterm.* Arderea fosforului în aer este una din cele mai exoterme reacții cunoscute.

Azotul, în niciunul din oxizi sau oxiacizi, nu leagă mai mult de 3 atomi de oxigen. Aceasta se datorește tendinței de a dubla una din legăturile σ *cu oxigenul printr-o legătură* $\pi(pp)$, *care se stabilizează prin formare de orbitali moleculari extinși, molecula fiind plană* (v. de pildă 5.3.2.3).

Fosforul și arsenul nu pot forma legături π *prin orbitalii p, formează însă cu oxigenul legături retrodonoare* $\pi(pd)$ (v. 9.5.2.). *Numărul de coordinație*

---

* Caracterul endoterm, în afara stabilității foarte mari a moleculei de azot, se mai datorează și faptului că atît azotul cît și oxigenul au electronegativități foarte mari. *Este știut că substanțele formate din elemente cu electronegativitate mare sînt endoterme.*

în cazul lor *este 4* atomi de oxigen grupați tetraedric în jurul atomului central (de ex. $H_3[PO_4]$).

Stibiul avînd volum atomic prea mare nu poate forma nici legături $\pi(pd)$. *Numărul său de coordinație față de oxigen este 6*. Acidul stibic are formula $H[Sb(OH)_6]$ structura este octaedrică. *Bismutul, element cu caracter metalic net* (bazic, neamfoter), are *numărul de coordinație față de oxigen* 3 (în $Bi(OH)_3$, bismutații (V), ce se obțin prin oxidare energică neavînd o structură deplin lămurită).

Fosforul, arsenul, stibiul și bismutul formează cu oxigenul trioxizi și pentoxizi precum și oxiacizii corespunzători. Pe măsura creșterii numărului atomic, stabilitatea stării de oxidare +V scade (perechea „inertă" de electroni ns^2). P_4O_6 și H_3PO_3 *sînt reducători*, P_4O_{10} și H_3PO_4 *sînt stabili*. As_2O_3 și H_3AsO_3 *sînt reducători*, As_4O_{10} și H_3AsO_4 *sînt oxidanți. La stibiu procesul continuă, starea de oxidare +V avînd o stabilitate mai mică decît la arsen. Bismutul, element metalic, formează* Bi_2O_3 *(bazic), stabil (nereducător) și* Bi_2O_5 *foarte nestabil.*

Combinațiile trihalogenate PCl_3, AsF_3 etc. *au forma de piramidă triunghiulară cu elementul P, As, etc. la vîrf, unde se leagă și cei doi electroni neparticipanți. Unghiurile de valență se apropie de 90°, pe măsura creșterii numărului atomic (datorită perechii „inerte"* ns^2). *În* NF_3 *unghiurile de valență sînt de 103°.*

Pentahalogenurile PF_5, PCl_5, AsF_5 *au forma de bipiramidă-trigonală alungită.*

Azotul se combină cu oxigenul numai la temperatura arcului electric, formîndu-se oxid de azot (II), NO. Cu hidrogenul formează amoniac NH_3 (*exoterm*, condițiile de reacție date în 8.3). Cu carbonul se combină în arcul electric, formîndu-se gazul dician $(CN)_2$. Cu metalele din grupele Ia și IIa formează nitruri, în general la temperaturi joase, cu alte metale, la temperaturi înalte. *Cu halogenii, azotul se combină numai indirect* prin intermediul amoniacului.

Fosforul se poate găsi sub diferite forme alotropice: fosfor *alb*, fosfor *roșu* și fosfor *negru* (cel mai sărac în

energie). *Fosforul alb se păstrează sub apă deoarece în aer se autoaprinde.* Este foarte volatil. Se dizolvă ușor în sulfura de carbon. *În stare solidă, de vapori și în soluție se află ca molecule P_4.* Fosforul roșu se obține prin încălzirea fosforului alb în absența aerului. Dacă procesul se conduce la presiune foarte mare, rezultă fosforul negru. Structura acestor modificații este macromoleculară (P negru dat în fig. 9.1. P roșu are o structură mai puțin regulată). Fosforul roșu și fosforul negru nu se dizolvă în nici un solvent (datorită moleculelor mari). Fosforul alb se aprinde în aer la 60°C, cel roșu la cca 260°C, iar cel negru nu se aprinde în aer. La temperatură joasă, fosforul alb se oxidează încet, emițînd o lumină slabă, vizibilă în întuneric. Fenomenul se numește „chemiluminiscență". El se produce la trecerea de la P_4O_6 la P_4O_{10}. Energia degajată apare sub formă de lumină. *Fosforul alb reacționează violent cu halogenii. Cu acid azotic concentrat* fosforul *este oxidat la acid fosforic, H_3PO_4. Fosforul alb este foarte toxic, celelalte forme, nefiind solubile, sînt netoxice.*

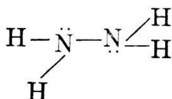
Arsenul se poate prezenta ca arsen galben (As_4), *nestabil, sau ca arsen metalic* (v. fig. 9.1.). Încălzit, arsenul metalic emite vapori de As_4. La temperatura camerei se acoperă lent cu un strat subțire de oxid. *Încălzit în aer se aprinde cu flacără albastră, formîndu-se As_4O_{10}. Se combină energic cu halogenii.* Se combină direct cu sulful, la cald. *Cu acid azotic concentrat dă acid arsenic H_3AsO_4.*

Stibiul este asemănător arsenului, avînd la fel o modificație galbenă (Sb_4), mai nestabilă, și una metalică. *Are un caracter mai metalic* ca arsenul. Cu oxigenul dă Sb_4O_6. *Cu acid azotic concentrat dă* Sb_4O_{10}.

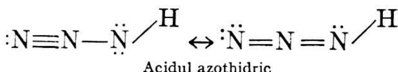
Bismutul are caracter net metalic (structura v. fig. 9.1.). *Conduce curentul electric. La temperatura camerei nu se combină cu oxigenul, la roșu arde în aer formîndu-se Bi_2O_3.* Se dizolvă în acizi oxidanți. *Cu acid azotic concentrat dă azotat de bismut* $Bi(NO_3)_3$.

D i n t r e c o m p u ș i i e l e m e n t e l o r ce fac parte *d i n g r u p a V a r e m a r c ă m*: Compuși cu hidrogenul: NH_3 (*amoniacul;* gaz, cu miros caracteristic,

înțepător; soluția apoasă este slab bazică: $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$, echilibrul este mult deplasat spre stînga), H_2N-NH_2 *(hidrazina*, substanță lichidă slab bazică, reducătoare, structura dată în continuare), H_2NOH *(hidroxilamina)*, HN_3 *(acidul azothidric*, lichid incolor, v. structura mai departe), $NaNH_2$ *(amidura de sodiu)*, PH_3 *(fosfina*, gaz cu miros neplăcut, foarte toxic), NF_3, NCl_3, PCl_3, PCl , $AsCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $OPCl_3$ *(oxiclorura de fosfor)*, compuși cu oxigenul (v. tabelul 9.4 pentru azot, tabelul 9.5 pentru fosfor și tabelul 9.6 pentru arsen, stibiu și bismut).



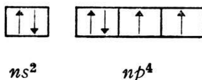
Hidrazina. Cele două grupe NH_2 nu se pot roti liber, datorită respingerii perechilor de electroni neparticipanți



Acidul azothidric

9.4.2.6. **Grupa VI***a*

Elementele din această grupă au configurația electronică periferică:



ns^2 np^4

Primele patru elemente, oxigenul (O), *sulful* (S), *seleniul* (Se) *și telurul* (Te) *sînt nemetale, ultimul, poloniul* (Po), radioactiv, *are* un *caracter metalic* destul de pronunțat. *Oxigenul*, primul element din grupă, *se deosebește mult de celelalte*, atît în stare elementară (corp simplu), cît și în combinațiile sale cu alte elemente. Datorită acestui fapt, îl vom prezenta separat, iar compușii săi, oxizii, hidroxizii și oxiacizii au fost tratați în capitole aparte (v.9.2.2—9.2.5.)

Oxigenul molecular, $\mathbf{O_2}$, *este un gaz incolor și inodor*, se lichefiază la —183°C și se solidifică la —219°C. Molecula sa, paramagnetică, are o structură aparte (v. **5.3.1**). *În apă este solubil în proporție relativ mică, dar atît cît se dizolvă, permite existența viețuitoarelor*

Tabelul 9.4

OXIZII ȘI OXIACIZII AZOTULUI

Starea de oxidare	Oxidul		Oxiacidul	
	Formula	Structura	Formula	Structura
+I	N_2O *oxid de azot (I)* (protoxid de azot) gaz incolor	$\vert N\equiv N-\overline{\underline{O}}\vert \leftrightarrow \vert N=N=\overline{O}\vert$ sau $N\equiv N=O$	$H_2N_2O_2$ *acid hipoazotos*	$H-\overline{\underline{O}}-\overline{N}=\overline{N}-\overline{\underline{O}}-H$
+II	NO *oxid de azot (II)* (oxid de azot) gaz incolor	$\vert\dot{N}=\overline{O}\vert \leftrightarrow \vert\overline{N}=\dot{O}\vert$ paramagnetic, în stare solidă dimerizat *: $\vert\overline{O}=\overline{N}-\overline{N}=\overline{O}\vert$		

* Are o tendință de dimerizare mai redusă, din cauza stabilizării prin conjugare (sau poate, după Pauling, a unei legături cu 3 electroni: $\vert N \overset{..}{=}\dot{} O\vert$)

Stare de oxidare	Oxidul		Oxiacidul	
	Formula	**Structura**	**Formula**	**Structura**
+ III	N_2O_3 *oxid de azot (III)* (trioxid de azot) gaz	$O{=}N{-}O{-}N{=}O$	HNO_2* *acid azotos* (neizolabil) rezultă din $N_2O_3 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_2$	$O{=}N{-}OH$
+ IV	NO_2 *oxid de azot* (IV) (bioxid de azot sau hipoazotidă) N_2O_4 (*tetroxid de diazot*)	la 150° (gaz negru-brun); $\cdot N(=O){-}O \leftrightarrow \cdot N({-}O){=}O$ paramagnetic se dimerizează la răcire (−12°C): $O_2N{-}NO_2 \leftrightarrow$ ș.a. diamagnetic (cristale incolore) moleculă plană	HNO_2 și HNO_3 *acid azotic* rezultă din N_2O_4 (anhidridă mixtă) $+ H_2O \rightarrow$ $\rightarrow HNO_2 + HNO_3$	

*) *Acidul azotos*, HNO_2 (neizolabil), este un acid slab. Are atît caracter reducător (cînd se oxidează la HNO_3), cît și oxidant (cînd se reduce la NO). Sărurile acidului azotos se numesc azotiți sau nitriți.

Tabelul 9.4 (continuare)

Starea de oxidare	Oxidul		Oxiacidul	
	Formula	**Structura**	**Formula**	**Structura**
+ V	N_2O_5 *oxid de azot* (V) (pentoxid de azot) cristale incolore.	în stare de vapori: $O_2N-O-NO_2$ în stare solidă: $NO_2^+NO_3^-$	HNO_3* *acid azotic*	$H-O-N(=O)-O \leftrightarrow H-O-N(-O)=O$

* *Acidul azotic* HNO_3, (lichid, p. fierbere 84°C, acidul concentrat comercial are 68% HNO_3) este un acid tare. Are însușiri puternic oxidante. Sărurile acidului azotic se numesc azotați sau nitrați.

Atomii de azot în anionii NO_2^- și NO_3^- sînt hibridizați sp^2 (în cazul anionului NO_2^- un orbital hibrid sp^2 este ocupat cu o pereche de electroni neparticipanți).

Tabelul 9.5

OXIZII ŞI OXIACIZII FOSFORULUI

Stare de oxi-dare	Oxidul		Oxiacidul	
	Formula	Structura	Formula	Structura
1	2	3	4	5
+I	—	—	H_3PO_2* *acid hipofosforos*	H | H—P—OH ‖ O acidul [H | H—P—O | O]$^-$ anionul

**Acidul hipofosforos*, H_3PO_2 (cristale albe) este un acid monoprotic destul de tare. Este foarte reducător. Se disproporţionează cu formare de PH_3 şi H_3PO_4. Sărurile sale se numesc hipofosfiţi.

Tabelul 9.5 (continuare)

1	2	3	4	5
+III	P_4O_6 *oxid de fosfor (III)* (trioxid de fosfor). Cristale albe ca zăpada.	[structura P_4O_6]	H_3PO_3* *acid fosforos*	acidul: H—P(OH)(=O)—OH; anionul: $[H—PO_3]^{2-}$
+IV	$(P_2O_4)_n$ *oxid de fosfor (IV)*, (tetroxid de fosfor). Cristale incolore.	Structura nu a fost stabilită. Anhidridă mixtă.	$H_4P_2O_6$ *acid hipofosforic*	acidul: HO—P(OH)(=O)—P(OH)(=O)—OH; anionul: $^{-}O—P(O^{-})(=O)—P(O^{-})(=O)—O^{-}$

* *Acidul fosforos*, H_3PO_3 (cristale incolore), este un acid diprotic destul de tare în treapta întîia. Este ceva mai puțin reducător decît H_3PO_2. Se disproporționează deasemenea în PH_3 și H_3PO_4. Sărurile sale se numesc fosfiți.

Toți acizii și anionii oxiacizilor fosforului au o structură tetraedrică, în cazul legăturilor P—H structura fiind tetraedrică deformată. Structurile cu un atom de H legat covalent de atomul central al unui oxiacid apar numai în cazul fosforului. Atomii de H legați direct de atomii de fosfor nu au caracter acid (nu pot fi cedați ca protoni unei baze). Legătura P—H este cea care conferă caracterul puternic reducător oxiacizilor fosforului ce o conțin (analog hidrogenului fosforat, PH_3, puternic reducător)

+V	P_4O_{10} *oxid de fosfor* (V), (pentoxid de fosfor), pulbere albă ca zăpada.	Structura în stare de vapori și solid.	H_3PO_4* *acid fosforic*	acidul · anionul ($[PO_4]^{3-}$)
			$H_4P_2O_7$ *acid pirofosforic*	acidul; anionul
			$(HPO_3)_n$ *acizii polifosforici ciclici* (acizi metafosforici)	acidul

* *Acidul fosforic*, H_3FO_4 (cristale incolore sau albe) este un acid triprotic, de tărie mijlocie în treapta întîia. Este foarte stabil.

Tabelul 9.5 (continuare)

1	2	3	4	5
				$\left(\overset{O^-}{\underset{O}{P}}-O-\left[-\overset{O^-}{\underset{O}{P}}-O-\right]_{n-2}-\overset{O^-}{\underset{O}{P}}-O\right)$ (ciclic) anionul
			$(HPO_3)_n \cdot H_2O$* *acizi polifosforici cu catena deschisă* (acizi polifosforici)	$HO-\overset{OH}{\underset{O}{P}}-O-\left[-\overset{OH}{\underset{O}{P}}-O-\right]_{n-2}-\overset{OH}{\underset{O}{P}}-OH$ acidul $^-O-\overset{O^-}{\underset{O}{P}}-O-\left[-\overset{O^-}{\underset{O}{P}}-O-\right]_{n-2}-\overset{O^-}{\underset{O}{P}}-O^-$ anionul

* *Acizii polifosforici* rezultă prin încălzirea acidului fosforic.

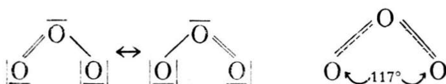
Tabelul 9.6.

OXIZII ŞI OXIACIZII ARSENULUI, STIBIULUI ŞI BISMUTULUI

Stare de oxidare	Oxidul	Oxiacidul
+III	As_4O_6 *oxid de arsen (III)* pulbere albă	H_3AsO_3* *acid arsenios* (nu poate fi izolat) $HAsO_2$ *acid meta-arsenios* (nu poate fi izolat)
+V	As_4O_{10} *oxid de arsen (V)*, alb	H_3AsO_4** *acid arsenic*
+III	Sb_4O_6 (probabil) *oxid de stibiu (III)*, alb	$HSbO_2$ *acid stibios* (nu poate fi izolat)
+V	Sb_2O_5 *oxid de stibiu (V)* alb	$H[Sb(OH)_6]$ (probabil) *acid stibic* (nu poate fi izolat)
+III	Bi_2O_3 *oxid de bismut (III)* galben	–
+V	Bi_2O_5 *oxid de bismut (V)*, puţin stabil	$NaBiO_3$ (probabil) *bismutat de sodiu.*

* *Acidul arsenios*, H_3AsO_3, puţin solubil în apă, rezultă prin reacţia: $As_2O_3 + 3H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3$, în care echilibrul este mult deplasat spre stînga. Sărurile se numesc arseniţi. Este un acid slab. Se manifestă amfoter: $As_2O_3 + 6HCl \rightleftarrows 2AsCl_3$. Este puternic reducător.
** *Acidul arsenic*, H_3AsO_0, (substanţă cristalină), este uşor solubil în apă. Este ceva mai slab ca H_3PO_0. Sărurile sale se numesc arseniaţi. Este oxidant.

acvatice. Se combină direct, în general exoterm, cu aproape toate elementele, dînd oxizi. Numai *gazele rare, halogenii și metalele* nobile nu se combină direct cu oxigenul, aceste elemente însă *formează oxizi pe cale indirectă,* oxizii respectivi fiind însă *puțin stabili. Se disting* combinări cu oxigenul numite *„arderi vii"*, ce au loc cu mare degajare de căldură și lumină, *și „arderi lente"*, ce se petrec la temperatură joasă, cu viteză redusă. Exemple de „arderi vii": combinarea oxigenului cu carbonul, fosforul, sulful, magneziul etc., cu formare de CO_2, P_4O_{10}, SO_2, MgO etc. Exemple de „arderi lente": ruginirea fierului, oxidările din organismele vii etc. *O formă alotropică a oxigenului este ozonul* O_3, compus endoterm ce rezultă în procesele în care alături de moleculele de oxigen iau naștere atomi liberi de oxigen (descărcări electrice, disocierea termică a O_2, radiații ultraviolete, procese chimice, procese electrolitice). Structura ozonului este unghiulară:



Ozonul se descompune ușor în oxigen molecular și oxigen atomic. Datorită acestui fapt este un agent oxidant puternic.

Molecula oxigenului este biatomică O_2, numai la temperaturi foarte joase, în oxigenul lichid și solid se formează molecule dimere O_4. *În stare solidă sulful formează molecule compuse din 8 atomi* S_8^*, *seleniul și*

---

* La temperatura obișnuită este stabil sulful rombic (α), galben, ușor solubil în sulfura de carbon. Încălzit la aproape 100°, trece în sulf monoclin (β). Ambele forme au molecule S_8. Topind sulful la cca 250° și turnînd topitura în apă, rezultă sulful plastic. La 160—200°, sulful topit trece din galben în brun, pînă la negru, devenind din ce în ce mai vîscos. Moleculele S_8 se rup și se formează macromolecule. Peste 250°, vîscozitatea descrește, lichidul rămâne însă brun. La 445° fierbe, formîndu-se vapori galbeni de S_8. Peste temperatura de fierbere, se formează molecule de la S_3 pînă la S_7.

telurul formează rețele metalice (seleniul avînd și o modificație nemetalică Se_8 roșu, mai puțin stabilă). Structura acestora este redată în 9.1.1, fig. 9.1. În stare de vapori, la temperaturi ridicate, se formează molecule biatomice S_2, Se_2, Te_2.

Față de elementele mai electropozitive decît ele, elementele grupei VIa au întotdeauna electrovalența —II, formînd anioni X^{2-}. Acești anioni au o mare afinitate pentru apă. *Ionul O^{2-} nu poate exista în soluție apoasă trecînd cantitativ în ioni HO^-, iar ionul S^{2-} hidrolizează în mare măsură trecînd în ioni HS^- și HO^-.* Ionul O^{2-} este deci o bază foarte tare, iar ionul S^{2-} o bază tare. *Compușii cu hidrogenul* sînt următorii: *apa* H_2O (compus puternic exoterm), *hidrogenul sulfurat* H_2S (slab exoterm), *hidrogenul seleniat* H_2Se *și hidrogenul telurat* H_2Te (ambele endoterme). Acești compuși *sînt acizi slabi*, tăria lor crescînd cu creșterea numărului de ordine (v. 9.2.2.3). Poloniul formează o hidrură metalică.

Oxigenul aflîndu-se în perioada a II-a poate fi maximum bicovalent (formare de octet), *electronii periferici neavînd la dispoziție un substrat d. Oxigenul are starea de oxidare —II față de toate elementele, în afară de fluor. În F_2O oxigenul are stare de oxidare +II. Cu azotul și cu carbonul,* elemente vecine cu el, oxigenul *formează legături duble* alcătuite dintr-o legătură σ și o legătură $\pi(pp)$. Prin această particularitate, chimia oxigenului se deosebește esențial de chimia sulfului, seleniului și telurului. *Sulful, seleniul și telurul* (și poloniul asupra căruia nu ne oprim) *pot fi tetra- și hexacovalente* în raport cu elementele puternic electronegative, cum sînt fluorul și clorul (și oxigenul). *De pildă, sulful dă cu fluorul SF_6, electronii periferici avînd la dispoziție substratul nd liber,* pe care pot fi promovați, spre a avea loc o hibridizare de geometrie octaedrică. În SF_6 (incolor și inodor), compus extraordinar de stabil și nereactiv, cei 6 atomi de fluor aflați în colțurile unui octaedru, se ating în condiții optime (datorită raportului foarte favorabil al razelor atomice) cu atomul de sulf aflat în centrul octaedrului. (*Sulful are o hibridizare sp^3d^2*). *Un compus* SCl_6 *nu poate exista dato-*

rită dimensiunilor prea mari ale atomilor de clor. Chiar în cazul SCl_4 stabilitatea este foarte redusă. Compusul SBr_4 nu există. În schimb există $SeBr_4$ și $TeBr_4$, telurul putînd forma și TeI_4. Din motivul arătat mai sus, *sulful nu poate lega 6 grupe OH, de aceea* nu *poate exista* un acid ortosulfuric $S(OH)_6$, ci *numai acidul sulfuric* H_2SO_4, numărul de coordinație față de oxigen fiind 4, *geometria tetraedrică. Doi atomi de oxigen se leagă și prin legături* $\pi(pd)$ (v. 9.2.5.1.). *Telurul nu poate forma cu oxigenul decît legături simple.* Raza sa atomică este prea mare pentru a permite orbitalilor săi *d* să se întrepătrundă cu orbitalii *p* ai atomilor de oxigen, cu care este legat prin legături σ, și astfel are loc promovarea de electroni în orbitalii *d* și *hibridizarea octaedrică. Acidul teluric are formula* $Te(OH)_6$, numărul de coordinație față de oxigen este 6. Covalența asigură de asemenea formarea de edificii macromoleculare, în catene sau cicluri, cu atomi de același fel (după cum s-a văzut în S_8, Te_n etc.), sau cu atomi de fel diferit [după cum se va vedea, în $(SO_3)_3$ sau în $(SO_3)_n$].

Stările de oxidare ale sulfului, seleniului și telurului pot fi —II +IV *și* +VI. Și în această grupă de elemente *p, pe măsura creșterii numărului atomic, datorită „inerției crescînde" a electronilor* ns^2, *crește stabilitatea stării de oxidare* +IV. Dacă sulful este reducător în starea de oxidare +IV (în bioxidul de sulf SO_2 și acidul sulfuros H_2SO_3) și este stabil în starea de oxidare +VI (în trioxidul de sulf SO_3 și acidul sulfuric H_2SO_4) *seleniul* este relativ stabil în starea de oxidare +IV (în bioxidul de seleniu SeO_2 și acidul selenios H_2SeO_3) și *este oxidant în starea de oxidare +VI* (în SeO_3 și acidul selenic H_2SeO_4.) *Telurul se comportă la fel,* procesul fiind *și mai accentuat.* Telurul, datorită tendinței de a se reduce la metal, este oxidant și în starea de oxidare +IV.

La temperatură joasă, sulful este puțin reactiv. La cald, se combină cu toate elementele, în afară de azot, aur și platină. Cu hidrogenul, se combină la cca 300°, formîndu-se H_2S. Reacția este de echilibru, exotermă ($S + H_2 \rightleftarrows H_2S$). Cu fluorul se combină la rece, iar

cu clorul, la cald, dînd halogenuri în diverse stări de oxidare. Cele mai stabile sînt SF_6 și S_2Cl_2. *Aprins în oxigen, sau în aer, arde* cu flacără albastră, *rezultînd* SO_2, *reacția fiind puternic exotermă*. Cu metalele se combină la temperatură ridicată (analog oxigenului), dînd sulfuri (mercurul se combină la rece). Cu nemetalele se formează sulfuri covalente, ca de exemplu CS_2, As_4S_6 etc. Seleniul se aseamănă mult la proprietăți cu sulful. Telurul începe să aibă caracter metalic, astfel TeO_2 este amfoter. Poloniul are caracter net metalic.

Compuși mai importanți: *Hidrogenul sulfurat* H_2S (gaz cu miros neplăcut de ouă clocite, toxic) *este un acid diprotic* (în soluție apoasă este un acid *foarte slab*: $H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+$, în treapta a doua se ionizează neglijabil), sărurile sale se numesc sulfuri. Sulfuri ionice tipice sînt numai cele alcaline și alcalino-pămîntoase. Sulfurile metalelor de tranziție, ce au o apreciabilă răspîndire în natură, sînt covalente. *Prin încatenare rezultă polisulfuri* cu structura $[-\overline{\underline{S}}-\overline{\underline{S}}-\overline{\underline{S}}-\overline{\underline{S}}-]^{2-}$, în care numărul de atomi de sulf poate ajunge pînă la 7. *Este puternic reducător*. Arde în aer cu flacără albastră: $2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2SO_2$; este ușor oxidat de către iod: $H_2S + I_2 \rightarrow 2HI + S$. *Hidrogenul seleniat* H_2Se și *hidrogenul telurat* H_2Te (gaze cu miros neplăcut) *sînt asemănătoare* H_2S. De asemenea, seleniurile și telururile. *Sînt acizi mai tari ca* H_2S și *sînt foarte reducători*. Compușii sulfului cu oxigenul și oxiacizii corespunzători, SO_2, SO_3, H_2SO_3, H_2SO_4, sînt prezentați în tabelul 9.7. *Acidul sulfuric* H_2SO_4 este un lichid uleios. În soluție apoasă este un acid diprotic tare. Sărurile se numesc *sulfați* (există sulfați neutri, ca de exemplu Na_2SO_4 și sulfați acizi ca $NaHSO_4$). Mai menționăm *acidul monopersulfuric* $HO-SO_2-O-OH$, *acidul dipersulfuric* $HO-SO_2-O-O-SO_2-OH$ *și unii oxiacizi conținînd legături* $S-S$ *în moleculă*, ca de pildă *acidul tiosulfuric* $HO-SO_2-SH$ (cunoscut numai ca săruri, de exemplu *tiosulfatul de sodiu* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, acidul liber se descompune în H_2SO_3 și S), sau *acizii politionici* $H_2S_nO_6$ (în care $n = 3,4,5,6$). În ceea ce privește seleniul și telurul,

Tabelul 9.7.

OXIZII ȘI OXIACIZII SULFULUI

Starea de oxidare	Oxidul		Oxiacidul	
	Formula	Structura	Formula	Structura
+IV	SO_2 *bioxid de sulf* (gaz)	$O=\bar{S}-O \leftrightarrow O-\bar{S}=O$ *	H_2SO_3 ** *acid sulfuros* rezultat din $SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$ (nu poate fi izolat)	$O=\bar{S}(-O-H)-O-H$ *** acidul $[O-\bar{S}(-O)-O]^{2-}$ anionul

* *Hibridizarea este* sp^2. Legătura π este $\pi(pp)$. După ideile actuale nu este exclusă o hibridizare pd^2, legătura π fiind retrodonoare oxigen—sulf $\pi(pd)$.

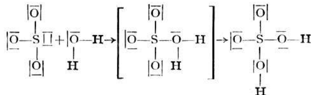
** *Acid diprotic, în treapta I de tărie mijlocie.* Este *reducător* (se oxidează la acid sulfuric), *dar* se poate manifesta și *oxidant față de reducători puternici* (oxidează H_2S la S). *Sărurile* acidului sulfuros *se numesc sulfiți.*

*** *Hibridizarea este* sp^3(sau după ideile actuale spd^2). Datorită perechii de electroni neparticipanți anionul are o formă de *piramidă turtită cu atomul de S în vîrf.*

+VI	SO_3 *trioxid de sulf* (gaz) în stare solidă poate exista în trei forme diferite: $\gamma = (SO_3)_3$ $\beta = (SO_3)_n$ fibros, în care *n* este mic	:Ö: S :O :O: ↔ :Ö: S :O: :O: ↔ :Ö: S :O: Ö:	****	H_2SO_4***** *acid sulfuric* rezultă din $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ (lichid)	$\lvert\overline{O}\lvert$ S O—H $\lvert$O—H acidul

**** Molecula este plană (*atomul de S este hibridizat* sp^2 *sau* pd^2) *Legătura* π *este* π (pp) *retrodonoare oxigen-sulf. Este probabilă* de asemenea *existența de legături retrodonoare* $\pi(pd)$ cu un orbital d al sulfului (v. 9.2.21)

***** *Mecanismul reacției cu apa este „de adiție"* (SO_2 *se comportă ca acid Lewis*):



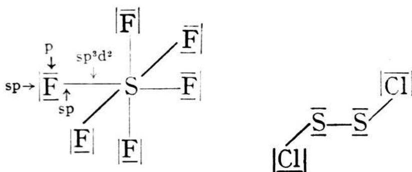
Admițînd că oxigenul formează a doua legătură de tipul $\pi(pd)$, atomul de S are un orbital p lipsit de electroni. Pe acest orbital se leagă o pereche de electroni neparticipanți ai moleculei H_2O, după care un atom de hidrogen trece la un atom de oxigen legat de sulf *Acidul sulfuric*, H_2SO_4 (lichid uleios, incolor, acidul concentrat comercial **are 98%** H_2SO_4) *este* un acid *tare, diprotic*. Concentrat se manifestă oxidant. *Sărurile sale se numesc sulfați* (sulfați acizi și sulfați neutri). Este un produs de cea mai mare importanță industrială.

Tabelul 9.7 (continuare)

Starea de oxidare	Oxidul		Oxiacidul	
	Formula	Structura	Formula	Structura
	$\alpha = (SO_3)_n$ în care n este mare	γ (ciclu $(SO_3)_3$: trei atomi S legați prin punți O, fiecare S cu două O terminale) α și β (lanț: —S—O—S—O—S—O—, fiecare S cu două O terminale)		****** $\left[SO_4 \right]^{2-}$ (S legat de patru O) anionul

****** *Hibridizarea este spd*^{2} (v.9.2.2.)

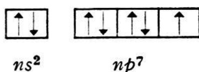
menționăm *bioxizii* SeO_2 și TeO_2 (substanțe solide, albe, macromoleculare) și acizii corespunzători, *acidul selenios* H_2SeO_3 (substanță cristalină, izolabilă, acid slab) și *acidul teluros* H_2TeO_3 (acid foarte slab, se descompune ușor în TeO_2 și H_2O). Bioxizii de seleniu și telur, în special TeO_2 au tendința de a se reduce la Se și respectiv Te. *Bioxidul de telur demonstrează tendința spre însușiri metalice a telurului. Este amfoter* (se dizolvă, de pildă, în HCl dînd $TiCl_4$). *Acidul selenic* H_2SeO_4 (substanță cristalină izolabilă, se obține prin oxidarea H_2SeO_3 cu oxidanți tari), este un acid tare, are caracter oxidant. *Acidul teluric* H_6TeO_6 (substanță cristalină, greu solubilă în apă, se obține prin oxidarea Te cu apa regală), *este un acid foarte slab*, are caracter oxidant. Cele mai importante halogenuri sînt SF_6 (gazoasă incoloră) și S_2Cl_2 (lichid ce fumegă în aer), avînd structurile:



În SF_6 sulful are o hibridizare sp^3d^2, iar fluorul sp. În afară de legăturile puternice $\sigma(sp^3d^2-sp)$ realizate de acești orbitali hibrizi, *cei trei orbitali vacanți d ai sulfului*, cu lobii între axe, *formează legături $\pi(pd)\cdot$, retrodonoare, cu cei $2 \times 6 = 12$ orbitali p ai fluorului, ocupați* fiecare *cu cîte doi electroni (nereprezentate).*

9.4.2.7. Grupa VII*a*

Elementele din această grupă, fluorul (*F*), *clorul* Cl), *bromul* (Br), *iodul* (I) *și astatinul* (At) *au configurația electronică periferică*:



Toate sînt nemetale. În stare de corpuri simple, formează molecule biatomice X_2 ($|\overline{\underline{X}}-\overline{\underline{X}}|$). *Energia de legătură*

a atomilor în cadrul moleculei (v. tabelul 5.1) *are valoarea cea mai mare în cazul Cl_2*, și anume 58 kcal/mol. *Situația se explică în acest caz prin întrepătrunderea optimă a orbitalilor p ocupați cu cîte un singur electron la formarea legăturii σ**. În cazul Br_2 și I_2 întrepătrunderea este mai puțin favorizată din cauza volumului mare al atomilor. Energiile de legătură sînt 46 și respectiv 36 kcal/mol. În cazul F_2 energia de legătură de numai 38 kcal/mol se datorește respingerii perechilor de electroni neparticipanți ai celor doi atomi de fluor, care sînt mai apropiați în spațiu, datorită volumului lor mic.

Fluorul este un gaz gălbui, clorul un gaz galben-verzui, bromul un lichid brun-roșiatic, iodul o substanță cristalină de culoare brun-închis, aproape neagră, formînd foițe lucioase. *Halogenii sînt foarte reactivi*, din care cauză nu se găsesc în natură decît sub formă de combinații. *Există o disponibilitate egală* a atomilor de halogen *pentru realizarea octetului, fie prin adiția unui electron cu formarea de anioni X^-, fie prin formarea unei legături covalente*. Situația depinde de partener. *Cu metalele tipice* se *formează legături ionice, cu nemetalele* se formează *legături covalente*. În primul caz se formează rețele ionice, în al doilea caz, se formează rețele moleculare, în care moleculele sînt legate între ele prin forțe slabe van der Waals, substanțele respective fiind volatile. *Halogenurile covalente hidrolizează caracteristic, rezultînd hidracidul halogenat și oxidul elementului respectiv. Halogenurile de argint, cu excepția AgF, sînt* ionice, dar *greu solubile*, datorită deformării ionului voluminos X^- sub influența ionului Ag^+. Forțele de rețea sînt foarte puternice, hidratarea ionilor este împiedicată și, în consecință, solubilitatea este redusă. *Un mare număr de halogenuri au caracter intermediar*. La metalele polivalente, halogenurile în stările joase de oxidare sînt solide și au caracter salin, iar halogenurile

---

* La Cl_2 se mai formează și o legătură π(*pd*), prin întrepătrunderea bilobară a unui orbital vacant *d* al unuia din atomi, cu un orbital *p* ocupat cu doi electroni neparticipanți al celuilalt atom.

în stările de oxidare înalte sînt volatile și hidrolizează cu apa. Pot fi menționate, de pildă, $SnCl_2$ solidă și $SnCl_4$ care este un lichid incolor. În ceea ce privește halogenurile cu caracter intermediar, deși în stare gazoasă, moleculele sînt individualizate, în stare solidă, ele formează adesea rețele stratificate în care legăturile au totuși caracter ionic. *Compuși covalenți se formează în general cînd diferența dintre electronegativitatea partenerilor este mai mică decît unu. Fluorul*, care este *cel mai electronegativ element, formează compuși intermediari ionici-covalenți chiar cu semimetalele*, cu care alți halogeni formează compuși net covalenți. În aceste cazuri, diferența dintre electronegativități este mai mare decît unu.

Ca fiind cel mai electronegativ element și făcînd parte din perioada a II-a, *fluorul nu poate avea decît stările de oxidare zero și —I. Ceilalți halogeni pot avea și stări de oxidare pozitive*, și anume *în combinațiile cu halogenii de număr atomic mai mic* (mai electronegativi), *sau cu oxigenul*. Sînt posibile stări de oxidare (v. tabelul 9.8) *de la —I pînă la +VII, numărul de covalențe putînd ajunge pînă la 5, 6, 7, datorită existenței orbitalilor d* (exemple: IF_7, $HClO_4$).

Și în această grupă de elemente p se face destul de marcată „inerția" crescîndă a *electronilor ns^2 odată cu creșterea numărului atomic. În cazul clorului, starea de oxidare +VII este mai stabilă decît +V*. Astfel, acidul percloric, $HClO_4$, este mai stabil decît acidul cloric, $HClO_3$, care este un oxidant foarte puternic. Heptoxidul Cl_2O_7, lichid uleios, poate fi distilat la presiune joasă, fără a se descompune. În cazul bromului, starea de oxidare +VII nu se cunoaște, nu există un oxid Br_2O_7 sau un acid $HBrO_4$. *În cazul iodului* (care are și o rază atomică mai mare) *se* cunosc periodații, de exemplu, metaperiodatul de sodiu $NaIO_4$; acidul metaperiodic HIO_4 nu se cunoaște, se cunoaște însă un acid ortoperiodic $IO(OH)_5$. Comparativ însă cu clorul, acidul iodic HIO_3 și iodații, de exemplu KIO_3, sînt mai stabili decît acidul periodic și periodații. Aceasta *atestă stabilitatea mai mare a stării de oxidare +V în raport de*

Tabelul 9.8

OXIZI ŞI OXIACIZII HALOGENILOR

Starea de oxidare	Oxidul		Oxiacidul *	
	Formula	Structura	Formula	Structura
1	2	3	4	5
−I	F_2O *oxid de fluor* (gaz incolor)	|F|—O—|F| **	—	—
+I	Cl_2O *oxid de clor* (gaz galben-brun).	|Cl|—O—|Cl| **	HClO, *acid hipocloros* (neizolabil) rezultă din: $Cl_2O + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 2HClO$	|Cl—O—H

* S-au dat formule simplificate. *Toţi oxiacizii şi oxianionii au structura tetraedrică* (*hibridizare* spd^2), *parte din vîrfuri fiind ocupate cu perechi de electroni neparticipanţi.* Legăturile Cl-O sînt „scurtate" prin dublare cu legături $\pi(pd)$ retrodonoare oxigen-clor. *Sărurile* acizilor daţi *se numesc* respectiv, *hipocloriţi* (*hipobromiţi, hipoiodiţi*), *cloriţi, cloraţi*, (*bromaţi, iodaţi*) *percloraţi* (*ortoperiodaţi, periodaţi*).

** *Hibridizare* sp^3. *Molecula este tetraedrică avînd în două din vîrfuri cîte o pereche de electroni neparticipanţi.*

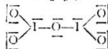
+IV	ClO_2 *bioxid de clor* (gaz galben-verzui).	$\lvert O\!-\!\dot{Cl}\!=\!O\rvert \leftrightarrow \lvert O\!=\!\dot{Cl}\!-\!O\rvert$ ***	$HClO_2$, *acid cloros* $HClO_3$, *acid cloric* (neizolabili) rezultă din: $2ClO_2$ (anhidridă mixtă) $+ H_2O \rightarrow HClO_2 +$ $+ HClO_3$	$\lvert O-Cl-O-H$ $(O)_2Cl-O-H$
+VI	$Cl_2O_6 \rightleftarrows ClO_3$**** *trioxid de clor* (lichid uleios roșu-brun închis).	$(O)_3Cl-Cl(O)_3$	$HClO_3$, *acid cloric* $HClO_4$ *acid percloric* rezultă din Cl_2O_6 (anhidridă mixtă) $+ H_2O \rightarrow HClO_3 +$ $+ HClO_4$	
+VII	Cl_2O_7 *heptoxid de clor* (ulei incolor)	$(O)_3Cl-O-Cl(O)_3$	$HClO_4$ *acid percloric* (lichid incolor, foarte volatil)	$(O)_3Cl-O-H$

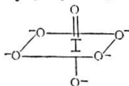
*** Este paramagnetic, are un electron impar. Faptul că nu dimerizează se datorește stabilizării prin rezonanță (delocalizare)

**** Vaporii conțin molecule ClO_3, cu număr impar de electroni, paramagnetice.

1	2	3	4	5
+I, +V	Br_2O (lichid roșu-brun)		$HBrO$, $HBrO_3$ (neizolabili)	
+I, +V, +VII	I_2O_5, I_2O_4, I_4O_9 (cristale albe)*****		HIO (neizolabil), HIO_3 (solid cristalin), H_5IO_6 (*acidul ortoperiodic* — acid pentaprotic, substanță solidă cristalină), care se mai poate scrie și $OI(OH)_5$	

***** I_2O_5 este singurul oxid autentic al iodului, ceilalți oxizi I_2O_4 și I_4O_9, sînt compuși ionici (iodați de IO^+ sau de I^{3+}). Dăm în continuare structura I_2O_5 și a anionului IO_6^{5-} (ortoperiodat):





Acidul periodic HIO_4 nu se cunoaște, se cunosc însă sărurile sale (de exemplu $NaIO_4$).

$+VII$. De asemenea I_2O_7 nu se poate obține, deoarece se descompune imediat în I_2O_5 și O_2.

Grupa VIIa este o grupă *alcătuită exclusiv din nemetale. Totuși, și în această grupă, poate fi constatată creșterea electropozitivității odată cu creșterea numărului atomic*, consecință a creșterii numărului atomic, însușire „generală" a grupelor principale. Ne vom opri numai asupra exemplului celui mai concludent. *Iodul, ultimul element din grupă, are aspect metalic. Electronii periferici sînt atît de slab atrași de nucleu*, în cazul acestui element de rază atomică mare, *încît unul dintre ei poate fi cedat ușor dînd un i o n p o z i t i v d e i o d* I^+. Astfel, dacă se tratează perclorat de argint cu o soluție de iod în benzen, rezultă perclorat așa-numit de iodoniu: $I_2 + Ag^+ClO_4^- \rightarrow AgI + I^+ClO_4^-$. Ionii I^+ sînt nestabili față de apă, hidrolizînd total cu formare de HIO și H^+.

Halogenii sînt oxidanți puternici. Fluorul se combină energic, direct, cu toate elementele, în afară de oxigen și azot, desfacerea moleculelor acestora necesitînd o mare energie. La temperatura foarte mare astfel impusă, nu se pot forma legături halogen-oxigen sau halogen-azot. *Clorul este ceva mai puțin reactiv decît fluorul.* El se combină cu toate elementele, în afară de oxigen, azot, carbon și iridiu. Clorul umed, în special, reacționează foarte energic. O *soluție de clor în apă conține clor dizolvat, acid clorhidric și acid hipocloros*, datorită echilibrului: $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$*, *acidul hipocloros descompunîndu-se cu formare de oxigen:* $2HClO \rightarrow 2HCl + O_2$. *Bromul este mai puțin reactiv decît clorul.* În afară de elementele menționate mai sus, bromul nu se combină nici cu platina. *Iodul este mult mai puțin reactiv* chiar decît bromul. În timp ce bromul dă cu apa, analog clorului, acid hipocloros HBrO, iodul nici nu se dizolvă în apă. Cu hidrogenul, fluorul se combină exploziv, chiar la întuneric și temperatură foarte joasă.

---

* *Fluorul nu dă acidul oxigenat corespunzător, deoarece nu poate avea starea de oxidare* $+I$. Reacția în acest caz este: $2F_2 + 2H_2O \rightarrow \rightarrow 4HF + O_2$

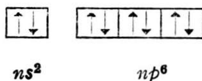
Clorul se combină cu hidrogenul la temperatura camerii, sau prin aprindere, bromul necesită o temperatură de cîteva sute de grade, iar iodul reacționează mult mai lent. *Dacă tăria legăturii între un atom de halogen și un alt element este pronunțat mai mare, halogenul în starea de corp simplu poate deplasa celălalt element dintr-un compus.* Exemple: $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ (final se produce CCl_4), sau $2NH_3 + 3F_2 \rightarrow 6HF + N_2$. *Dacă un element formează halogenuri în mai multe stări de oxidare, compusul cel mai halogenat se obține cînd halogenul este în exces și temperatura mai coborîtă.*

Dintre compuși menționăm: *Acidul fluorhidric* HF, *acidul clorhidric* HCl, *acidul bromhidric*, HBr, *acidul iodhidric* HI. La temperatura obișnuită *toți* hidracizii *sînt gaze*. La temperaturi joase cristalizează în rețele moleculare tipice. *Ionizarea se produce numai în momentul dizolvării în apă*. Soluțiile apoase ale acizilor halogenați *sînt acizi tari, numai* HF *este un acid slab. Sînt foarte reactivi. Cu metalele* sau cu oxizii metalelor *dau săruri (fluoruri, cloruri, bromuri, ioduri). Acidul iodhidric este* un *reducător* puternic. *Compușii cu oxigenul* și *oxiacizii* halogenilor *sînt prezentați în tabelul 9*. Metodele de obținere ale hidracizilor, oxizilor și oxiacizilor sînt descrise în 9.6.1. În ceea ce privește compușii cu oxigenul, *numai* oxizii și oxiacizii iodului *sînt slab exotermi, cei ai celorlalți halogeni sînt endotermi*. Oxizii F_2O, Cl_2O și ClO_2 sînt gaze, Cl_2O_7 este un lichid uleios, iar I_2O_5 este o substanță solidă. Acizii HOCl, $HClO_3$, $HBrO_3$, $HClO_4$ nu se cunosc decît în soluție apoasă (nu se pot izola), însă HIO_3 este o substanță solidă. *Tăria oxiacizilor halogenați sporește pe măsura creșterii stării de oxidare, iar reactivitatea oxidantă, invers. **Halogenii** formează* combinații între ei — *compuși interhalogenici* (în general prin reacție directă), de formulă generală X_1Y_n (în care $n = 1,3,5$). Cîteva exemple: ClF (gaz), ClF_3 (gaz), ClF_5 (solid, instabil), BrF_5 (lichid), IF_7 (lichid), BrCl (solid, nestabil). Stabilitatea este dată în general de factori geometrici și de diferența de electronegativitate. *Halogenii pot forma*

ioni de polihalogenuri, exemplul cel mai cunoscut fiind ***ionul*** I_3^- (ce rezultă ușor prin reacția: $KI + I_2 \rightarrow KI_3$).

9.4.2.8. **Grupa VIII*a***

Elementele acestei grupe sînt gazele așa-numite „inerte“: ***heliul*** (He), *neonul* (Ne), *argonul* (Ar), *kriptonul* (Kr), *xenonul* (Xe) și *radonul* (Rn). Ele se lichefiază și se solidifică la temperaturi foarte joase, în special He (ce fierbe la —269°C și se solidifică la —271,2°C la presiunea de 25 atmosfere). *Au* configurația *electronică periferică*:



ns^2 np^6

molecula lor fiind în consecință monoatomică. *Au fost considerate inerte pînă nu de mult, cînd s-a reușit să se obțină unele fluoruri apoi și oxizi de xenon și de kripton.* Compușii mai importanți obținuți sînt: XeF_2, XeF_4, XeF_6, XeO_3, XeO_4, $Xe[PtF_6]$ (primul compus de Xe obținut de Bartlett în 1962), KrF_2. Toți sînt covalenți. *Structura fluorurilor xenonului a fost arătată în* 5.3.2.4.

9.4.3. ELEMENTELE TRANZIȚIONALE *d* și *f*

9.4.3.1. GENERALITĂȚI

Elementele tranziționale d sînt elementele grupelor secundare (grupele b). La început s-au numit astfel, pe considerentul că fac „tranziția“ de la metale la nemetale. S-a văzut însă că de fapt ***sînt metale tipice.*** Denumirea a rămas, pe considerentul „locului“ în care au fost plasate aceste elemente în sistemul periodic (ele au fost intercalate în perioadele a IV-a, a V-a, și a VI-a.

Din totalul de 104 elemente cunoscute, 60 sînt tranziționale. În afară de fier însă, care este mai răspîndit, ele se află în proporție mică în natură, mai ales dispersate.

Există în total (principial) 4 serii de cîte 10 elemente d, cîte o serie intercalată în perioadele a IV-a, a V-a, a VI-a, și a VII-a, *din ultima serie cunoscîndu-se pînă în prezent de fapt doar 2 elemente.*

Elementele f formează două serii a cîte 14 elemente. Prima serie, *numită a lantanidelor* (seamănă cu lantanul), se intercalează în sistemul periodic imediat după lantan, iar *cea de-a doua* serie, *a actinidelor*, se intercalează în perioada a VII-a, imediat după actiniu. *Toate actinidele sînt radioactive. Elementele f se mai numesc elemente de tranziție internă.*

Elementele tranziționale d se formează prin completarea cu electroni a substratului (n—1) *d, după ce pe substratul ns s-au plasat 2 electroni. Aspectele energetice ce explică modul de construire a edificiului atomic au fost arătate în capitolul* 4.1.2.

Elementele tranziționale d și configurația electronică periferică a lor este arătată în tabelul 9.9.

Tabelul 9.9.*

CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ PERIFERICĂ A ELEMENTELOR TRANZIȚIONALE ***d.***

Grupa III*b*

d^1s^2		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
Sc	$3d^14s^2$	(0), **III**
Y	$4d^15s^2$	(0), **III**
La	$4f^05d^16s^2$	**III**
Ac	$5f^06d^17s^2$	**III**

* Stările de oxidare mai importante (întîlnite mai des, sau mai stabile) sînt trecute cu caractere mai groase. Stările de oxidare instabile sau nesigure sînt trecute în paranteză.

Grupa IV*b*

d^2s^2		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
Ti	$3d^24s^2$	II, **III IV**
Zr	$4d^25s^2$	II, III, **IV**
Hf	$4f^{14}5d^26s^2$	(II), (III), **IV**
104	$5f^{14}6d^27s^2$	

Grupa V*b*

d^3s^2		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
V	$3d^34s^2$	(−I), 0, II, III, **IV, V**
Nb	$4d^45s^1$	(−I), (I), II, III IV, **V**
Ta	$4f^{14}5d^36s^2$	(−I), (I), II, III, IV, **V**

Grupa VI*b*

d^5s^1		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
Cr	$3d^54s^1$	0, I, **II, III,** IV, V, **IV**
Mo	$4d^55s^1$	0, II, III, IV, V, **VI**
W	$4f^{14}5d^46s^2$	0, II, III, IV, V, **VI**

Grupa VII*b*

d^5s^2		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
Mn	$3d^54s^2$	0, I, **II**, III, **IV**, VI, **VII**
Tc	$4d^55s^2$	0, I, II, III, **IV**, VI, **VII**
Re	$4f^{14}5d^56s^2$	0, I, II, III, **IV**, VI, **VII**

Grupa VIII*b*

d^6s^2		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare.**
Fe	$3d^64s^2$	0, I, **II, III,** IV, V, VI
Ru	$4d^75s^1$	0, I, **II, III, IV,** V, **VI,** VII, **VIII**
Os	$4f^{14}5d^66s^2$	0, I, II, III, **IV,** V, **VI,** VII, **VIII**

Grupa IX*b*

d^7s^2		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare.**
Co	$3d^74s^2$	0, I, **II, III,** (IV)
Rh	$4d^85s^1$	0, **I,** II, **III,** IV, V, VI
Ir	$4f^{14}5d^76s^2$	0, I, II, **III, IV,** V, VI

Tabelul 9.9. (continuare).

Grupa X*b*

d^8s^2		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
Ni	$3d^84s^2$	0, I, **II,** (III), (IV)
Pd	$4d^{10}5s^0$	0, **II, IV,**
Pt	$4f^{14}5d^96s^1$	0, **II, IV,** V, IV

Grupa I*b*

$d^{10}s^1$		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare**
Cu	$3d^{10}4s^1$	**I, II,** III
Ag	$4d^{10}5s^1$	**I,** II, III
Au	$4f^1d^{10}6s^1$	**I, III**

Grupa II*b*

$d^{10}s^2$		
Element	**Configurația electronică periferică**	**Stări de oxidare.**
Zn	$3d^14s^2$	**II**
Cd	$4d^{10}5s^2$	**II**
Hg	$4f^{14}5d^{10}6s^2$	**I, II**

Neregularitățile aparente în popularea cu electroni au fost explicate în 4.1.2.

Pentru a completa înțelegerea configurației electronice a elementelor *d, în afara explicațiilor de la* 4.1.2. și 4.1.3, *mai adăugăm cele ce urmează.* Primul element tranzițional este scandiul Sc. Configurația electronică periferică a sa este $3d^14s^2$. De ce se plasează electronul distinctiv pe subnivelul *d*? *Să considerăm atomul de calciu, configurația sa electronică periferică fiind* $3d^04s^2$. *Trecînd la „edificarea" scandiului,* în primă etapă considerăm că se adaugă nucleului de calciu, un proton. Se formează ionul Sc^+. Crescînd sarcina nucleară cu 1, subnivelurile de energie se rearanjează, subnivelul $3d$ devenind interior. Pentru întregul ansamblu atomic energia cea mai mică corespunde configurației electronice $3d^14s^1$. În a doua etapă se adaugă ionului Sc^+ un electron, formîndu-se atomul de scandiu. *Energia minimă a ansamblului corespunde configurației* $3d^1s^2$. Aceasta este starea fundamentală a Sc.

Orbitalii d fiind voluminoși, electronii care se găsesc în aceștia sînt influențați și influențează puternic ionii sau moleculele înconjurătoare. Chimia elementelor tranziționale d este determinată în mod pregnant de orbitalii d.

Elementele tranziționale f se formează prin completarea cu electroni a substratului $(n-2)f$, *după ce pe substratul ns s-au plasat doi electroni și pe substratul* $(n-1)d$ *s-a plasat un electron.*

Orbitalii f, după cum s-a mai menționat, *sînt mult mai puțin extinși, fiind mai interiori decît orbitalii d. Ei sînt ecranați puternic de către electronii periferici. Din această cauză elementele tranziționale f, în special lantanidele, au proprietăți chimice extrem de asemănătoare.*

9.4.3.2. ELEMENTELE TRANZIȚIONALE *d*

Elementele tranziționale *d* ***sînt*** *metale tipice. Au* conductibilitate electrică și termică mare, *punctele de topire ridicate, datorită* existenței *electronilor d,* accesibili, *ce întăresc legătura în rețeaua metalului.*

Metalele tranziționale *cristalizează în rețele compacte*, cele de la începutul seriilor de preferință în rețele hexagonale, cele de la mijloc, în rețele cubice centrate intern, iar cele de la sfîrșitul seriilor, în rețele cubice compacte. *Multe* din metalele tranziționale *prezintă poliformism*, diversele faze cristaline fiind stabile într-un anumit interval de temperatură. În stare de vapori avem de-a face în general cu atomi, numai în cîteva cazuri cu molecule.

Tipice pentru elementele tranziționale *sînt stările de oxidare pozitive. Stări de oxidare zero sau* —I *apar rar, în unii complecși (carbonili metalici, complecși cu dipiridilul)*.

Caracteristică este variabilitatea stărilor de oxidare, acestea diferind între ele prin cîte 1 unitate, nu prin cîte 2 unități, ca în cazul elementelor polivalente, din grupele principale. De pildă, vanadiul poate avea compuși în toate stările de oxidare de la —I la +V, cromul de la zero la +VI, manganul de la zero la +VII. *Unele stări de oxidare nu apar decît în complecși* (este vorba de *stări* de oxidare *mai puțin stabile, stabilizate prin complexare)*. În cazul fluorurilor, starea de oxidare maximă crește de-a lungul primei serii de elemente de la +III (Sc) la +VI (Cr), după care scade la +II (Ni, Cu, Zn). Aceeași este situația și în seria a II-*a* și a III-*a*. În grupele VII*b*, VIII*b*—X*b* și I*b*, starea de oxidare maximă a fluorurilor crește odată cu creșterea numărului atomic. De exemplu: MnF_4, TcF_5, ReF_6, ori NiF_2, PdF_4, PtF_6 (din motive de ordin steric).

Cele mai înalte stări de oxidare, cu cîteva excepții, sînt atinse în oxizi. Elementele din grupele de la III*b* pînă la VII*b* formează oxizii cei mai înalți în stări de oxidare egale cu numărul grupei. În grupa VIII*b*—X*b*, numai Ru și Os dau oxizi în stare de oxidare +VIII (RuO_4, OsO_4), fierul însă nu atinge decît starea de oxidare maximă +III. Celelalte elemente pot avea cel mult starea de oxidare +IV, cu excepția platinei care formează un trioxid (+VI). Elementele din grupele

secundare Ib și IIb au în oxizi aceleași stări de oxidare maximă ca și în fluoruri.

În general în cazul elementelor avînd un domeniu larg de stări de oxidare, compușii în stările de oxidare joase sînt reducători, cei în stările mijlocii de oxidare sînt stabili, iar cei în stările de oxidare înalte sînt oxidanți. (De exemplu, sărurile de Cr (II) sînt puternic reducătoare, Cr(III) este stabil, Cr(VI) este puternic oxidant). *Compușii de Sc(III), Y(III), La(III), Zn(II) și Cd(II) nu sînt nici oxidanți, nici reducători, deoarece nu au decît stări de oxidare unice.*

Cu începere de la grupa IVb înainte, starea de oxidare cea mai înaltă începe a se stabiliza, în grupe, pe verticală, pe măsura creșterii numărului atomic. Exemplu: CrO_3 oxidant, MoO_3 slab oxidant, WO_3 nu este oxidant. În grupele V*b* și VII*b* situația este analoagă. *Această comportare se explică prin diferențierea energetică din ce în ce mai mică între ei a electronilor periferici, pe măsura creșterii numărului atomic, cauzată de micșorarea volumului atomic, respectiv coborîrea și apropierea subnivelelor de energie (substraturilor), combinată cu tendința de a angaja în legături cît mai mulți electroni „de valență" (d și s). Potențialele de ionizare în diferitele trepte ilustrează bine situația.*

În general, compușii în stările de oxidare inferioare sînt ionici, iar cei în stările de oxidare mijlocii și superioare sînt covalenți, (din cauza consumului mare de energie pentru formarea de cationi în stări înalte de oxidare), la temperatura ambiantă fiind lichide sau formînd rețele cristaline moleculare. *Acești compuși hidrolizează ca apa formînd* compuși bazici, respectiv *ioni bazici*, obișnuit polimeri (v. de pildă la Ti, V etc.) *Halogenurile în stările înalte de oxidare hidrolizează foarte puternic, formîndu-se oxihalogenuri.*

În general, în mod obișnuit oxizii în stările inferioare de oxidare sînt bazici, în stările mijlocii de oxidare amfoteri iar în stările înalte de oxidare sînt anhidride de acizi. Aceasta este valabil în mod *strict pentru seria I* tranzițională, *în seria II-a și mai ales în a III-a, oxizii înalți au caracter amfoter.* De ex. $Ta_2O_5 + 10HF \rightarrow 2TaF_5 + 5H_2O$. Avînd electroni *d* necuplați, metalele tranziționale formează compuși paramagnetici. Electronii *d* necuplați, de asemenea, conferă culoare ionilor metalelor tranziționale. Ionii cu configurație d^{10} sau d° sînt incolori. Culoarea depinde bineînțeles și de natura ionilor sau a moleculelor înconjurătoare. De pildă, sărurile de C_0^{2+} hidratate sînt roșii, iar cele anhidre, albastre.

Caracteristic pentru metalele tranziționale d este formarea unui mare număr de complecși, cu ioni anorganici, amine, olefine, hidrocarburi aromatice etc.

Metalele tranziționale formează hidruri, carburi, nitruri și boruri interstițiale. Carburile, nitrurile și borurile se topesc numai la temperaturi foarte înalte și sînt foarte rezistente la agenți chimici.

Primul potențial de ionizare al elementelor tranziționale (v. tabelul 9.10) *în general este mic comparativ cu al nemetalelor* (6—9 *electron-volți). Aceasta explică ușurința cu care metalele tranziționale formează ioni pozitivi. Formarea de ioni* Zn^{2+} *și* Cd^{2+} *necesită energii de ionizare joase. Aceasta corespunde realizării unei configurații electronice* d^{10}. *Aceeași este situația formării ionilor* Mn^{2+} *și* Fe^{3+}, *ce corespunde configurației* d^5. *Dimpotrivă, formarea ionilor* Ag^{2+} *sau* Mn^{3+} *necesită valori mari ale energiei de ionizare, deoarece corespunde „deteriorării" unei configurații* d^{10} *ori* d^5.

Multe metale tranziționale pot fi oxidate de apă sau ioni H^+, *adică potențialele de oxidare normale sînt negative.* Din prima serie de metale de tranziție, numai cuprul necesită oxidanți mai puternici ca ionul de H^+ spre a fi dizolvați, din a doua Tc, Ru, Rh, Pd și Ag, iar din a treia W, Re, Os, Ir, Pt, Au și Hg. Dintre

Tabelul 9.10

POTENȚIALELE DE IONIZARE ALE ELEMENTELOR TRANZIȚIONALE d (în electron-volți)

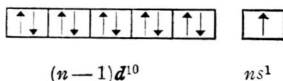
Element		Potențiale de ionizare							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Seria I	Sc	6,5	12,8	24,8	73,9	92	111	138	159
	Ti	6,8	13,6	27,5	43,2	99,8	120	141	171
	V	6,7	14,7	29,3	48	65,2	129	151	174
	Cr	6,8	16,5	31	50	73	91	161	185
	Mn	7,4	15,6	33,7	52	76	98	119	196
	Fe	7,9	16,2	30,6	57	78	102	128	151
	Co	7,9	17,1	33,5	53	84	106	132	161
	Ni	7,6	18,2	35,2	56	78	110	136	166
	C	7,7	20,3	36,8	58,9	82	106	140	169
	Zn	9,4	18	39,7	62	86	112	142	177
Seria a II-a	Y	6,4	12,2	20,5	66,8	77	93		
	Zr	7	14	24	34	83	99	118	143
	Nb	6,8	13,5	28,1	38,3	49,5	103	125	145
	Mo	7,2	15,2	27	41	56	72	125	153
	Tc	7,5	15	29	43	59	76	94	162
	Ru	7,5	16,4	28,6	46,5	63	81	100	119
	Rh	7,7	18,1	31	45,6	67	85	105	126
	Pd	8,3	19,9	33,4	48,8	66	90	110	132
	Ag	7,6	22	39,7	52	70	89	116	139
	Cd	9	16,9	44,5	55	73	94		
Seria a III-a	La	5,6	11,4	19	52	66	80		
	Hf	5,5	14,9	21	31				
	Ta	6	16,2	22	33	45			
	W	8	14	24,1	35,4	48	61		
	Re	7,9	13,	26	37,7	51	64	79	
	Os	8,7	15	25	40	54	68	83	99
	Ir	9,2	16	27	39	57	72	88	104
	Pt	9	18,6	28,5	41	55	75	92	109
	Au	9,2	20,1	30,5	43,5	58	73	96	114
	Hg	10,4	18,8	34,2	46	61	77		

aceștia Ir, Pt și Au nu sînt atacate decît de agenții oxidanți cei mai puternici.

Rezistența la aer și apă a metalelor cu potențiale de oxidare negative depinde de proprietățile peliculei de oxid ce se formează la suprafață. Astfel, Tc, Zr și Hf sînt rezistente la acțiunea apei și aerului, pelicula de oxid formată la suprafață fiind aderentă, în schimb fierul este atacat de oxigen în prezența apei pînă la transformarea completă în oxizi.

9.4.3.3. GRUPA I*b*

În această grupă intră metalele tranziționale cuprul (Cu) *argintul* (Ag) *și aurul* (Au). *Configurația electronică periferică a lor (v. tabelul 9.9.) este*:



$(n-1)d^{10}$ ns^1

Prin cedarea electronului ns^1 *(starea de oxidare +I), se ajunge la o configurație cu 18 electroni în stratul exterior. Electronul s la metalele din grupa Ib este mai puțin ecranat de sarcina nucleară de către electronii d, comparativ cu ecranarea electronului s la metalele alcaline de către electronii s și p ai stratului penultim* [$(n-1)s^2$ $(n-1)p^6$ înveliș de gaz inert]. Pe de altă parte, *și razele atomice ale elementelor din grupa Ib sînt mult mai mici decît ale elementelor corespunzătoare din grupa Ia (v. tabelul 4.5). Acestea fac ca și potențialele de formare ale ionilor* Me^+ *ai metalelor din grupa Ib să fie mai mari decît potențialele de formare ale cationilor alcalini* Me^+ *(v. fig.* **4.15**). Procesul este și mai accentuat *în cazul aurului*, unde *adausul electronilor „interiori“* $4f^{14}$ *strînge mult pe nucleu electronii periferici* ai acestuia *și îi face mai greu de smuls (apariția unui caracter accentuat „nobil“). Datorită faptului că* din punct de vedere *energetic subnivelul* $(n-1)d$ *este numai cu puțin mai coborît decît* subnivelul *ns, este posibilă eliminarea a 1—2 electroni d cu un consum relativ redus de energie, în special dacă starea de oxidare mai înaltă este stabilizată, de către rețeaua cristalină*

formată, sau prin formare de complecși. Apare astfel posibilitatea unor stări de oxidare +II și +III.

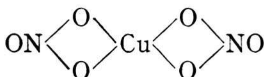
Cuprul are o culoare caracteristică *roșie-arămie, argintul* este *alb-strălucitor iar aurul* este *galben ca lămîia*. Au puncte de topire în jur de cca 1000°C. Sînt moi și foarte ductile. Argintul este metalul cel mai bun conducător de electricitate. După el urmează imediat cuprul. *Cuprul și argintul se dizolvă numai în acizi oxidanți concentrați* (în cazul HNO_3 de pildă rezultă azotații $Cu(NO_3)_2$ sau $AgNO_3$, acidul azotic reducîndu-se la NO). *Aurul se dizolvă numai în apă regală* (rezultă $H[AuCl_4]$, acid tetracloroauric). *Prezența agenților complexanți afectează esențial caracterul „nobil" și drept rezultat argintul și aurul se pot separa ușor extrăgîndu-se cu o soluție de cianură de potasiu* (v. 9.6.1). *Cuprul se combină la cald cu oxigenul* dînd CuO (negru) care la temperatură mai ridicată se descompune trecînd în Cu_2O (roșu). *Argintul și aurul nu se combină cu oxigenul,* nici la temperatură înaltă. Cuprul se oxidează lent în aer în prezența umidității și a CO_2, formîndu-se carbonat bazic de cupru. *Toate trei elementele* din grupa I*b* *reacționează cu halogenii, în prezența umidității, la temperatură joasă.* Reactivitatea scade de la cupru spre aur. *Cuprul și în special argintul au o mare afinitate pentru sulf.* Astfel H_2S în prezența aerului dă cu argintul Ag_2S neagră: $4Ag + 2H_2S + O_2 \rightarrow 2Ag_2S + 2H_2O$.

În ceea ce privește compușii ionici, este de menționat că în soluție apoasă sînt stabili numai ionii Cu^{2+} *și* Ag^+.

Sîntem obișnuiți cu faptul că starea de oxidare a cuprului este +II. Cine nu cunoaște „piatra vînătă" $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ cu care se stropește vița de vie? *Potențialul de formare a ionilor* Cu^{2+} *este apreciabil mai mare decît cel de formare a ionilor* Cu^+. *Aceasta se referă numai la ionii gazoși. În prezența apei ionii se hidratează. Energia de hidratare a ionului mai mic și de sarcină mare,* Cu^{2+} (se formează ioni complecși cu liganzi molecule H_2O), *depășește apreciabil pe cea a hidratării ionului* Cu^+. ***Energia eliberată compensează cu prisosință diferența potențialelor de ionizare și este responsabilă de***

stabilitatea ionilor de Cu^{2+} hidratați. Ionii de Cu^{+} pot exista în prezența apei numai sub formă de compuși insolubili sau sub formă de complecși: Cu_2O, $CuCl$, $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$. Ionul de Cu^{+} hidratat este rapid disproporționat: $2Cu^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu$.

În stare anhidră toți compușii elementelor din grupa Ib, cu excepția CuF_2, sînt în apreciabilă măsură covalenți. Chiar, de pildă, azotatul de cupru anhidru $Cu(NO_3)_2$ care are structură plan-pătratică:



Atît ionii Me^{+} cît și ionii Me^{2+} și Me^{3+} manifestă o mare tendință de a forma ioni complecși. Menționăm astfel: $[Cu(NH_3)_2]^{+}$, $[Ag(NH_3)_2]^{+}$ și $[Ag(CN)_2]^{+}$, de configurație liniară, pentru ionii Me^{+} cu înveliș exterior de 18 electroni. Pentru substratul $(n-1)d$ incomplet ocupat cu electroni menționăm $[Cu(NH_3]^{2+}$, $[AuCl_4]^{-}$ etc. de configurație plan-pătratică (hibridizare dsp^2).

Cele mai comune stări de oxidare sînt: pentru cupru +II, pentru argint +I, iar pentru aur +III.

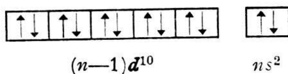
La adaus de hidroxizi alcalini, din soluțiile de săruri de cupru (II) *precipită $Cu(OH)_2$*, albastru, *din soluțiile de săruri de argint* (I), *Ag_2O* brun negricios, *din soluțiile de săruri de aur* (I), *Au_2O* cenușiu-violet, *iar din soluțiile de aur* (III) *oxihidroxidul $AuO(OH)$, amfoter,* cu caracter *predominant acid* (de aceea se numește curent acid auric și dă aurați ca de pildă $KAuO_2$). *Compușii CuO și $Cu(OH)_2$ se dizolvă ușor în amoniac cu formare de $[Bu(NH_3)_4](OH)_2$* de culoare albastru intens puternic bazică. *Dacă se suspendă în apă* Ag_2O, *soluția este net alcalină.* Totuși AgOH nu s-a putut separa. Avînd în vedere solubilitatea foarte redusă a Ag_2O, reiese că hidroxidul de argint este o bază tare. În ceea ce privește halogenurile, menționam că în timp ce CuI și CuCN sînt stabile, CuI_2 și $Cu(CN)_2$, datorită volumului mare al anionului, nu sînt stabile, disproporționîndu-se în CuI și I_2, sau respectiv CuCN și $(CN)_2$. Prin complexare, $Cu(CN)_2$ se stabilizează, de pildă formînd

$K_2[Cu(CN)_4]$. *Fluorura de argint, AgF, este solubilă, iar celelalte halogenuri de argint sînt insolubile,* insolubilitatea crescînd în ordinea: AgCl (albă), AgBr (gălbuie), AgI (galbenă). AgCl și AgBr se dizolvă în NH_3 cu formare de ioni $[Ag(NH_3)_2]^+$, iar AgI numai în KCN, cu formare de ioni $[Ag(CN)_2]^-$. În ceea ce privește argintul în starea de oxidare +II, menționăm AgF_2 și AgO, puțin stabili. Aurul (I) se comportă oarecum asemănător cuprului (I). Clorura auroasă, AuCl (galbenă), deși complet insolubilă în apă, se disproporționează în prezența apei, în $AuCl_3$ și Au. Prin complexare se stabilizează (de ex. ca $Na[AuCl_2]$). La încercarea de a obține AuI_3 sau $Au(CN)_3$, se formează AuI sau respectiv AuCN ($K[Au(CN)_4]$ este stabilă). Clorura auroasă, AuCl, se obține prin încălzirea $AuCl_3$ (ce rezultă prin combinare directă), iar Au_2O prin încălzirea Au_2O_3 (ce rezultă prin încălzirea AuO(OH)). *Caracteristic pentru aur este faptul că prin încălzire* suficient de înaintată, *toți compușii săi se descompun cu eliberare de aur metalic.* Sulfurile de cupru și de argint, CuS (neagră) și Ag_2S (neagră) sînt insolubile în acizi. Sulfura de aur Au_2S_3 (neagră) nu se poate obține decît pe cale uscată. În prezența apei hidrolizează total. Menționăm cu această ocazie că *sărurile de aur* (III) în general *hidrolizează puternic.*

Compușii mai importanți ai elementelor din grupa I*b* *sînt*: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, CuO, $[Cu(NH_3)^4]$ $(OH)_2$, $AgNO_3$, AgCl, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, AuO(OH), $H[AuCl_4]$

9.4.3.4. GRUPA II*b*

Elementele din această grupă, zincul (Zn), *cadmiul* (Cd) *și mercurul* (Hg), *au configurația electronică periferică* (v. tabelul 9.9):



$(n-1)d^{10}$ ns^2

Cei doi electroni de valență ns sînt relativ puternic atrași de nucleu, datorită unei ecranări reduse. La mercur, procesul este și mai accentuat (este mai „nobil").

Drept consecință, potențialele de formare ale ionilor Zn^{2+}, Cd^{2+} *și în special* Hg^{2+}, *rezultînd prin cedarea celor doi electroni ns, sînt mai mari decît potențialele de formare a ionilor* Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} (v. fig. 4.15). *Ionii* Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} *sînt izoelectronici cu ionii* Cu^{+}, Au^{+}, *sarcina nucleară este însă mai mare cu unu decît a acestora. Din această cauză* s u b s t r a t u l $(n-1)d$ î n c a z u l g r u p e i IIb a r e o e n e r g i e m a i j o a s ă *și astfel este stabil. Eliminarea a încă un electron pentru a se forma ioni* Me^{3+} *ar necesita o energie prea mare. Zincul și cadmiul au* e x c l u s i v s t a r e a d e o x i d a r e +II. *Mercurul, în afară de ioni* Hg^{2+}, *mai formează și ioni* Hg_2^{2+} *de structură* $[Hg-Hg]^{2+}$, *în treapta de oxidare* +I, *în care există și o legătură covalentă.*

Unul din electronii ns poate fi promovat pe subnivelul np, după care se produce o hibridizare sp. În această stare se pot forma două legături covalente formînd între ele un unghi de 180° *(molecule liniare,* v. 5.3.2.1).

Halogenurile $ZnCl_2$, $CdCl_2$, *anhidre, au caracter parțial covalent,* $HgCl_2$ și HgI_2 *sînt compuși total covalenți.* HgF_2 *este ionică, deasemenea* ZnF_2 și CdF_2. Compușii $Hg(NO_3)_2$ *și* $Hg(ClO_4)_2$ *formează rețele ionice.*

Ionii Me^{2+} *ai elementelor din această grupă au o mare capacitate de polarizare. Prin hibridizare* sp^3 — *substratul* $(n-1)d$ *este complet ocupat cu electroni — pot forma combinații complexe în care leagă 4 liganzi orientați tetraedric.* Iată cîteva exemple: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[HgI_4]^{2+}$. Cadmiul are mai mare tendință de a forma complecși decît zincul, iar mercurul și mai mare.

Existența substraturilor interioare d și f complet ocupate cu electroni, și astfel puternic legate de nucleu, *determină legături slabe în rețeaua metalică, ceea ce are drept consecință temperaturi de topire* coborîte. Zincul se topește la cca 400°C, cadmiul la cca 300°C, iar *mercurul,* după cum se știe, *este lichid* — singurul metal lichid la temperatura obișnuită (punct de topire cca —40°C). *Zincul și cadmiul se dizolvă ușor în acizi diluați, cu formare de hidrogen. Mercurul se dizolvă numai în acizi oxidanți concentrați* (H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$). Dizolvarea ușoară

a zincului și a cadmiului în acizi diluați se explică prin energia de hidratare ridicată a ionilor de Cd^{2+} și în special de Zn^{2+}, care are raza ionică foarte mică, formîndu-se și în cazul Cu^{2+} ioni complecși cu liganzi molecule de apă. *În cazul mercurului, dacă acidul este în exces, se formează săruri mercurice* (Hg^{2+}), iar *dacă mercurul este în exces, se formează săruri mercuroase* (Hg_2^{2+}). *Compușii mercuroși au tendința de a se disproporționa:*



$$Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg^{2+} + Hg$$

De aceea, pentru a stabiliza o soluție apoasă de $Hg_2(NO_3)_2$ se adaugă Hg. *Zincul și cadmiul se combină cu oxigenul din aer, chiar la temperatura obișnuită,* formîndu-se o peliculă aderentă de MeO ce împiedecă înaintarea oxidării. *Mercurul se acoperă cu un strat de oxid* (Hg_2^IO) *numai în aer umed.* Prin încălzire în aer, toate trei metalele din grupa II*b* se aprind și se formează oxizii respectivi ZnO (alb), CdO (brun) și HgO (roșu). *ZnO este a m f o t e r, CdO și HgO au caracter slab bazic. Cu halogenii, reacția se produce chiar la temperatura obișnuită, rezultînd halogenuri* MeX_2. Zincul și cadmiul în stare de pulbere reacționează energic cu pulberea de sulf, la aprindere, rezultînd ZnS (albă) și respectiv CdS (galbenă). *Mercurul dă* HgS (neagră, care prin sublimare se transformă în varietatea roșie, identică cu mineralul HgS numit cinabru întîlnit obișnuit în natură) *, *prin simplă mojarare. Zincul fiind amfoter, se dizolvă ușor în hidroxizi alcalini* (v. 9.2.5).

La precipitarea soluțiilor de săruri *cu hidroxizi alcalini, în cazul zincului și cadmiului se formează* $Zn(OH)_2$ (solubil în exces de hidroxid și respectiv $Cd(OH)_2$, *iar în cazul mercurului HgO* (galben), *ori* Hg_2O (negru), pentru Hg(I). Varietatea de HgO galbenă are particule mai mari decît cea roșie. Oxidul Hg_2O se disproporționează în timp, trecînd în HgO și Hg. Halogenurile de zinc și de cadmiu sînt ușor solubile

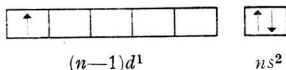
* La precipitarea din soluțiile sărurilor mercurice cu H_2S rezultă HgS neagră. Sulfura mercurică se dizolvă numai în apă regală.

în apă, cu excepția ZnF_2 și CdF_2. În ceea ce privește halogenurile mercurului, *clorura mercurică, $HgCl_2$,* (sublimatul) *deși solubilă în apă este foarte puțin ionizată,* clorura mercuroasă Hg_2Cl_2 (calomelul) este insolubilă în apă, iar HgI_2 (ce se prezintă într-o varietate roșie și într-o alta galbenă) este extrem de puțin solubilă în apă. *Datorită faptului că metalele din această grupă formează baze slabe* (ca în general toate metalele tranziționale), *sărurile lor hidrolizează,* cel mai puternic hidrolizînd sărurile de mercur (analog cu aurul, ultimul element din grupa I*b*). *În ceea ce privește combinațiile complexe,* în afară de acido- și aminocomplecși (din care s-au menționat cîțiva), *remarcăm chelații pe care îi formează* Zn, Cd și Hg *cu ditizona* (C_6H_5—NH—NH—CS—N—N—C_6H_5) *și chelatul* Hg cu *difenilcarbazona* (C_6H_5—NH—NH—CO—N = N—C_6H_5).

Compuși mai importanți: $ZnCl_2$, ZnO, ZnS, $CdSO_4$, Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$, HgS, complecși.

9.4.3.5. GRUPA III*b*

Elementele din această grupă, scandiul (Sc), *ytriul* (Y) *și lantanul* (La), *au configurația electronică periferică* (v. tabelul 9.9):



$(n-1)d^1$ ns^2

Ele reprezintă primii termeni ai celor trei serii de cîte 10 metale tranziționale.

Au exclusiv starea de oxidare +III, corespunzînd unui înveliș electronic de gaz inert.

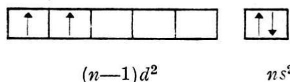
Sînt metale reactive. Cel mai reactiv este lantanul, care în aer umed trece în întregime în hidroxid. Oxidul de lantan, La_2O_3, reacționează energic cu apa, întocmai ca și CaO. Oxizii, Me_2O_3, sînt pulberi albe insolubile în apă. Hidroxizii, obținuți din soluțiile de săruri prin tratare cu hidroxizi alcalini, $Me(OH)_3$, sînt deasemenea

puţin solubili. În cazul scandiului nu se formează hidroxidul ci oxihidroxidul ScO(OH). *Oxihidroxidul de scandiu are caracter amfoter, hidroxizii de ytriu şi de scandiu, respectiv* $Y(OH)_3$ *şi* $La(OH)_3$ *sînt bazici.* Aceste elemente formează săruri cu halogenii, cu hidracizii halogenaţi şi cu oxiacizii. Cea mai mare tendinţă de a forma complecşi, dintre toate elementele din grupă, o are scandiul. Menţionăm de pildă, fluoroscandiatul de amoniu $(NH_4)_3[ScF_6]$. Complecşii chelaţi, ca de pildă cei cu acidul etilendiamonitetraacetic, sau cu acetilacetona, formaţi de toate trei aceste elemente, sînt deosebit de stabili. Cu dipiridilul $[(C_5H_4N)_2)]$, scandiul şi ytriul formează chelaţi în starea de oxidare zero.

Compuşi mai importanţi: Sc_2O_3, La_2O_3

9.4.3.6. GRUPA IV*b*

Grupa IVb cuprinde : titanul (Ti), *zirconiul* (Zr), *hafniul* (Hf) şi *elementul cu numărul atomic 104. Configuraţia electronică periferică a acestor elemente* (*v. tabelul 9.9*) *este:*



$(n-1)d^2$ ns^2

Starea de oxidare cea mai stabilă este +IV ($(n-1)d^0$ *corespunzînd unui înveliş electronic de gaz inert*). *Natura legăturilor compuşilor acestor elemente este predominant covalentă, din cauză că energia necesară eliminării a patru electroni fiind mare, nu se pot forma cationi* Me^{4+} *independenţi. Compuşii de titan (+IV) pot fi reduşi relativ uşor la starea de oxidare +III* ($(n-1)d^1$) *şi* ceva mai greu de starea de oxidare +II ($(n-1)d^2$). *Compuşii de zirconiu (+IV) şi cei de hafniu (+IV) se reduc mai greu la stările inferioare de oxidare, decît cei de titan.*

Caracteristică este hidroliza în soluţie apoasă a compuşilor acestor elemente, *cu formarea de ioni bazici polimeri, ca de ex* $(TiO^{2+})_n$

Zirconiul și hafniul sînt foarte asemănători din punct de vedere chimic, datorită razelor lor atomice foarte apropiate (v.tabelul 4.5).

Temperatura de topire a acestor metale tranziționale este foarte ridicată (3 200—3 600°C). Reacționează la cald cu oxigenul și halogenii. *Nu sînt atacate de acizi, chiar concentrați, se dizolvă însă ușor în acid fluorhidric (chiar diluat), deoarece formează fluorocomplecși* solubili. Se dizolvă deasemenea, în soluții de KOH, la fierbere.

Prin tratarea sărurilor solubile ale elementelor din această grupă *cu hidroxizi alcalini, rezultă oxizi hidratați* de forma $MeO_2 \cdot nH_2O$ și nu hidroxizii $Me(OH)_4$. Prin calcinare aceștia trec în oxizi MeO_2 (ce se formează și la arderea metalelor respective, sau la calcinarea sărurilor lor cu unii oxiacizi). Oxizii hidratați se dizolvă ușor în acizi. *La topirea* TiO_2 *cu hidroxizi sau oxizi ai metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase, se formează „titanați"* de formulă $M^I_2TiO_3$ sau $M^I_4TiO_4$ corespunzînd acidului meta sau orto-titanic. *De fapt*, s-a dovedit că în general este vorba de oxizi micști, conținînd ioni Ti^{4+} și nu anioni titanat; *numai în cazul* Ba_2TiO_4 *s-au putut pune în evidență grupe distincte* TiO_4^{2+}. Prin reducerea TiO_2 cu titan rezultă Ti_2O_3 și TiO.

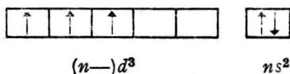
Tetraclorura de titan $TiCl_4$ este un compus covalent (lichid incolor solubil în solvenți nepolari). Cu apa hidrolizează energic, formîndu-se final TiO_2. Comparativ, $ZrCl_4$ și $HfCl_4$ nu hidrolizează total. Tetraclorura de titan, prin reducere cu titan sau hidrogen, trece în triclorură $TiCl_3$ (solidă). *Ionul* Ti^{3+} *în soluție apoasă este puternic reducător*. La reducere înaintată se formează $TiCl_2$ și mai reducătoare, ionul Ti^{2+} fiind însă instabil în soluție apoasă, apa oxidîndu-l la Ti^{3+}.

Dintre sărurile cu oxiacizii menționăm: $Ti(SO_4)_2$, $Ti(NO_3)_4$, $Zr(SO_4)_2$, iar în ceea ce privește combinațiile complexe menționăm compușii conținînd anionii $[Ti^{IV}F_6]^{2-}[Ti^{III}F_6]^{2-}$, $[Zr^{IV}F_6]^{2-}$.

Compuși mai importanți: TiO_2, $TiCl_3$, $ZrCl_4$.

9.4.3.7. GRUPA V*b*

În această grupă intră vanadiul (V), *niobul* (Nb) *și tantalul* (Ta). *Configurația electronică generală, principială, a lor, este:*

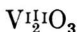


Configurația exactă este trecută în tabelul 9.9.

Stările de oxidare variază între —I (în complexul vanadiului cu dipiridilul) *și* +V. *Vanadiul este stabil în starea de oxidare* +V (*dar și în starea de oxidare* +IV). *Pentoxidul de vanadiu* V_2O_5 *are însușiri oxidante, reducîndu-se ușor la* VO_2. *Compuși în stări de oxidare mai joase*, în special halogenuri, *se pot obține* relativ *ușor*, dar *sînt instabili. Niobiul și tantalul*, ca în general elementele seriilor II și III tranziționale, *formează compușii cei mai stabili în starea de oxidare maximă*, respectiv în cazul de față +V. Tendința de a forma compuși în stări de oxidare mai coborîte decît +V scade treptat de la vanadiu la niobiu și de la acesta, la tantal. Pentoxizii Nb_2O_5 și Ta_2O_5 se reduc mai greu ca V_2O_5. *Compuși în stări de oxidare mai joase se obțin mai greu la niobiu și tantal, decît la vanadiu, și sînt mai instabili.*

Vanadiul se combină la cald cu oxigenul dînd V_2O_5. *Se dizolvă ușor în acid azotic și* fluorhidric. Nu reacționează cu soluțiile de hidroxizi alcalini, dar *se dizolvă în hidroxizi alcalini topiți. Niobiul și tantalul sînt mai puțin reactivi.* Dau la cald cu oxigenul Nb_2O_5 și respectiv, Ta_2O_5. *Nu se dizolvă* în nici un acid, *decît în acid fluorhidric. Hidroxizii alcalini topiți îi dizolvă încet.*

Caracterul oxizilor vanadiului:

			
$V^{II}O$	$V_2^{III}O_3$	$V^{IV}O_2$	$V_2^{V}O_5$
negru	negru	albastru închis	roșu-brun
bazic	slab bazic	amfoter	acid

Cei patru oxizi rezultă succesiv prin reducerea V_2O_5 cu hidrogen.

Pentoxidul de vanadiu V_2O_5 *este foarte puțin solubil în apă, dar în măsura în care se dizolvă, se manifestă acid. Un acid vanadic* HVO_3, sau H_3VO_4,*nu a putut fi izolat, dar prin reacția dintre* V_2O_5 și *hidroxizi alcalini, sau amoniac, rezultă vanadați,* ca de exemplu *ortovanadatul de potasiu* K_3VO_4, *metavanadatul de amoniu* NH_4VO_3, *pirovanadatul de sodiu* $Na_4V_2O_7$.

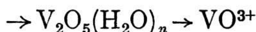
Comparativ, Nb_2O_5 și Ta_2O_5, pulberi albe, deasemenea insolubile în apă, *au caracter mai slab acid* ca V_2O_5 (Nb_2O_5 mai slab, Ta_2O_5 și mai slab). Ei *reacționează numai cu hidroxizi alcalini topiți.* Pe de altă parte, *în timp ce vanadații alcalini se folosesc ca reactivi oxidimetrici,* reducîndu-se în soluție apoasă la ionul vanadil $V^{IV}O^{+2}$, *niobații și tantalații* (ce de fapt sînt oxizi micști), *nu au caracter oxidant.*

Elementele din grupa Vb încep să vădească tendința de a forma i z o p o l i a c i z i. Ea se accentuează odată cu creșterea numărului atomic. Iată cazul vanadiului:



$$VO_4^{3-} \rightarrow V_2O_7^{4-} \rightarrow H_2V_4O_{13}^{4-} \rightarrow H_4V_5O_{16}^{3-} \rightarrow$$

ortovanadat — pirovanadat — tetravanadat — pentavanadat

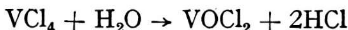


$$\rightarrow V_2O_5(H_2O)_n \rightarrow VO^{3+}$$

Ionul VO_4^{3-} *este stabil numai în mediu puternic alcalin. Tratînd cu un acid, începe și se dezvoltă procesul de c o n d e n s a r e, formîndu-se,* pe rînd, *pirovanadat, tetravanadat,* și *final pentavanadat.* În *mediu puternic acid, se formează săruri de* V^VO^{3+} (care dezvăluie la V_2O_5 un caracter ușor amfoter). *Comparativ,* Nb_2O_5 și Ta_2O_5, pronunțat *amfoteri, au caracter din ce în ce mai* vădit *bazic.*

În timp ce niobiul și tantalul formează pentahalogenuri și cu halogenii de volum atomic mai mare, *singura pentahalogenură a vanadiului este* VF_5 (substanță lichidă). Cu clorul formează VCl_4, tetrabromura VBr_4 este foarte nestabilă (trece în VBr_2 și Br_2) iar VI_4 nici nu se cunoaște. Dihalogenuri și trihalogenuri ale vanadiului se cunosc pentru toți halogenii.

Tetraclorura de vanadiu (IV) hidrolizează ușor formînd diclorura de vanadil:



$$VCl_4 + H_2O \rightarrow VOCl_2 + 2HCl$$

Formarea de oxihalogenuri este caracteristică pentru elementele acestei grupe. Menționăm și oxitriclorura de vanadiu (V) respectiv ($VOCl_3$). Oxihalogenurile de vanadiu (V), în care halogenii pot fi F, Cl. Br, hidrolizează mai departe formîndu-se final V_2O_5.

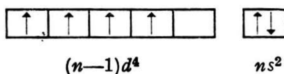
În privința sărurilor vanadiului cu oxiacizii, menționăm sulfatul de vanadiu (II), $VSO_4.7H_2O$ (puternic reducătoare) și sulfatul de vanadil (IV), $VOSO_4 . nH_2O$. Distanța V—O în sărurile de vanadil atestă existența unei duble legături cu oxigenul [o legătură σ și o legătură retrodonoare $\pi(pd)$]

Cîțiva complecși: $K_4[V^{II}(CN)_6]$, $(NH_4)_3[VF_6]$, $(NH_4)_3$ $[VOF_4]$, $K[NbF_6]$, $Na_3[TaF_8|]$ fără analogie în cazul vanadiului și niobiului.

C o m p u ș i   m a i   i m p o r t a n ț i: V_2O_5, NH_4VO_3, K_3VO_4, Nb O_5, Ta_2O_5, $VOCl_3$

9.4.3.8. GRUPA VI*b*

În această grupă intră cromul (Cr), *molibdenul* (Mo) *și wolframul* (W). *Configurația lor electronică periferică generală (principială) este*:



Configurația electronică exactă este trecută în tabelul 9.9

Cea mai stabilă stare de oxidare a cromului este +III $[(n-1)d^3ns^0]$, *după care urmează +VI, o stare de oxidare destul de întîlnită fiind* și *+II. Molibdenul și wolframul au starea de oxidare cea mai stabilă +VI* $[(n-1/d^0ns^0]$.

Compușii cromului în starea Cr^{3+} *sînt cei mai importanți. În afară de săruri simple,* Cr^{3+} *formează un mare număr de combinații complexe.* Configurația electronică a Cr^{3+} corespunde ocupării pe jumătate a celor trei orbitali *d* avînd lobii între axe d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}. *Starea de oxidare +III este stabilă în soluție acidă.*

În *mediu alcalin, Cr^{3+} este ușor oxidat la crom* (VI). *Cromul* (*VI*), *respectiv oxidul* CrO_3, *cromații și bicromații, reprezintă agenți oxidanți foarte puternici. Comparativ, oxizii* (VI) *de molibden și de wolfram, molibdații și wolframații, nu sînt oxidanți. Proprietățile bazice slăbesc odată cu creșterea stării de oxidare. Compușii* Cr^{2+} *sînt ionici și* $Cr(OH)_2$ *este o bază.* *Compușii* Cr^{3+} *ionizează într-o anumită măsură* și Cr_2O_3 *-este amfoter, caracterul bazic fiind însă mai accentuat decît cel acid. Compușii Cr* (VI) *sînt covalenți și* CrO_3 *este puternic acid. Caracterul bazic se accentuează odată cu creșterea numărului atomic.* Astfel, în timp ce Cr_2O_3 și $Cr(OH)_3$ sînt amfotere Mo_2O_3 și $Mo(OH)_3$ *sînt deja bazice.* Molibdenul (III) se poate obține numai cu ajutorul unor agenți dintre cei mai reducători. *Oxizii în starea de oxidare +VI sînt acizi, tăria acidității slăbind de la* CrO_3, *care, după cum am spus, este puternic acid, la* MoO_3, *și apoi la* WO_3, *care sînt amfoteri.*

Iată pe scurt caracterul oxizilor cromului:

CrO	Cr_2O_3	CrO_2(nestabil)	CrO_3
negru bazic	verde amfoter	negru amfoter	roșu acid

În timp ce CrO_2 este nestabil, MoO_2 (brun violet) și WO_2 (brun) sînt stabili, inerți și refractari.

Elementele grupei VI*b* sînt puțin reactive, la temperatura obișnuită. La cald se aprind și se combină cu oxigenul dînd Cr_2O_3 și respectiv MoO_3 sau WO_3. Cu fluorul formează CrF_3, MoF_6 și WF_6, iar cu clorul $CrCl_3$, $MoCl_5$ și respectiv WCl_6. Se mai combină la cald cu carbonul, sulful și azotul. *Cromul se dizolvă în acid clorhidric și acid sulfuric diluați, dînd săruri de* Cr^{3+}. *Cu acidul clorhidric anhidru dă* $CrCl_2$. *Molibdenul și wolframul rezistă la acțiunea acizilor. Hidroxizii alcalini dizolvă cromul, formîndu-se cromiți, celelalte elemente din grupă reacționează numai la cald, cu hidroxizi alcalini topiți.*

În carbonili, ca de exemplu $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, *starea de oxidare este zero.*

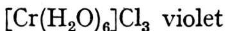
Starea de oxidare +I, ce ar fi de așteptat la crom și molibden, este neobișnuită. La crom, doar percloratul

de tripiridil-crom (I), $[Cr(dipiridil)_3]\ ClO_4$ este cunoscut. Molibdenul (I) și wolframul (I) formează complecși de tip sandvici, ca de ex $(C_6H_6)_2\ Mo^+$.

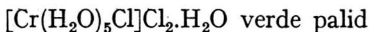
Compușii cromului (II) sînt bine cunoscuți. Oxidul de crom (II), CrO (negru), insolubil, se obține prin oxidarea amalgamului de crom în aer. Prin încălzire în aer trece în Cr_2O_3. Prin dizolvare în HCl trece în $CrCl_3$ și $CrCl_2$. *Clorura de crom* (II) $CrCl_2$ se poate obține prin reacția dintre crom și HCl gazos. *Ionii de* Cr^{2+} *se obțin prin reducerea sărurilor* de Cr^{3+} *în soluție apoasă cu zinc, în mediu acid. Ionii* Cr^{2+} *se situează printre cei mai puternici reducători în soluție apoasă.* Sînt oxidați ușor de oxigenul din aer la Cr^{3+}. *Prin complexare se stabilizează,* de exemplu ca $K_4[Cr(CN)_6]$. Oxidul de molibden MoO (negru greu solubil), ce se obține destul de dificil, este foarte reducător. Clorura de molibden (II) $MoCl_2$ (care de fapt este un hexamer $[Mo_6Cl_8]Cl_4$), stabilă, insolubilă în apă, rezultă prin disproporționarea $MoCl_3$ (se formează $MoCl_4$, și $MoCl_2$). Clorura de wolfram (II) WCl_2 (care deasemenea este un hexamer), insolubilă în apă, este instabilă în aer. Este foarte reducătoare. Cu apa reacționează energic, dînd WO_2, HCl și degajîndu-se hidrogen.

În *ceea ce privește starea de oxidare* $+III[(n-1)d^3ns^0]$ *menționăm în primul rînd oxidul de crom* (III) Cr_2O_3. El se poate obține comod, prin descompunerea termică a bicromatului de amoniu $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (rezultă N_2, H_2O și Cr_2O_3, este vorba de cunoscuta experiență a vulcanului chimic). *Se dizolvă în acizi tari, formîndu-se săruri ce conțin ionul* hidratat $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ *și* deasemenea *în alcalii, formîndu-se cromiți,* de exemplu $NaCrO_2$ sau $Na[Cr(OH)_4]$. *Prin tratarea cu grijă* a soluțiilor sărurilor de crom (III) *cu* soluții de *baze, se formează* $Cr(OH)_3$ (albastru-verzui, de formulare corectă $Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$). *Cu alcalii în exces , se formează cromiți. Halogenurile cromului (III) în stare anhidră nu sînt compuși ionici.* Formează rețele stratificate $(CrX_3)_n$, straturile fiind legate între ele prin forțe van der Waals. O metodă convenabilă pentru obținerea $CrCl_3$ (roșie-violetă), este prin trecerea de Cl_2 peste un amestec de Cr_2O_3

şi carbon. *Din soluţie apoasă, pot fi obţinute trei cloruri de crom hidratate (acvo-complecşi)* de compoziţie $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, dar *cu structuri diferite*, constituind exemple de *izomerie de hidratare*:



$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ violet



$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ verde palid



$[Cr[H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ verde închis *

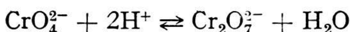
Printre sărurile Cr^{3+} cu oxiacizii *menţionăm* $Cr_2(SO_4)_3$ (roz), $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ (violet), *alaunul cromic* $KCr(SO_4) \cdot 12\ H_2O$ (violet). *Deosebit de caracteristici pentru Cr^{3+} sînt marele număr de complecşi* pe care îi formează. Menţionăm astfel ionii $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (v. mai sus), $(Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr\ Cl_6]^{3-}$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$ etc. (corespunzînd unei hibridizări d^2sp^3). Starea de oxidare +III nu este caracteristică molibdenului şi wolframului. Oxidul Mo_2O_3, ce se obţine prin reducerea energică a MoO_3. Triclorura $MoCl_3$ ce rezultă prin reducerea $MoCl_5$ este de asemenea puţin stabilă, în aer trece în MoOCl. Mo (III) formează unii complecşi. WCl_3 nu este cunoscută sub formă de compus simplu ci numai sub formă de complecşi).

Stările de oxidare +IV şi +V sînt rar întîlnite la crom. Menţionăm astfel CrO_2 (ce rezultă prin încălzirea CrO_3, nestabil) şi CrF_4 (ce rezultă prin combinare directă). Halogenurile $CrCl_4$ şi $CrBr_4$ sînt extrem de nestabile. *Oxizii (IV) de molibden şi de wolfram*, MoO_2 şi WO_2, ce se obţin prin reducerea cu hidrogen a oxizilor (VI), *sînt stabili*. Mai menţionăm $MoCl_4$ şi WCl_4. Printre complecşii în starea de oxidare +IV menţionăm $K_2[CrF_6]$ şi complecşii octacoordinaţi $K_4[Mo(CN)_8]$ şi $K_4[W(CN)_8]$. Iată cîţiva compuşi în starea de oxidare +V: CrF_5, Mo_2O_5, $MoCl_5$, WCl_5, $K[MoF_6]$.

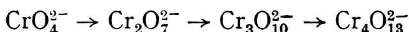
Starea de oxidare +VI corespunde configuraţiei electronice periferice $(n-1)d^0ns^0$. *Oxidul de crom* (VI)

* În cazul primei sări, toţi trei atomii de clor pot fi precipitaţi cu $AgNO_3$. În cazul celei de a doua, numai doi, iar în cazul celei de a treia, numai unul. Apa ce iese din complex este reţinută ca apă reticulară.

CrO_3 se obține prin tratarea cu acid sulfuric concentrat a *unei soluții* saturate *de bicromat de potasiu* $K_2Cr_2O_7$. *Se dizolvă ușor în apă formîndu-se acid cromic H_2CrO_4, și acid bicromic $H_2Cr_2O_7$* (mai ales). *Acești acizi nu pot fi izolați* (trec în CrO_3), dar se cunosc un mare număr de săruri ale lor (cromați și bicromați). *Anionul CrO_4^{2-}* are structură tetraedrică, întocmai ca și anionul SO_2^{4-} din grupa VIa. Spre deosebire de acesta însă, *la creșterea acidității, are o mare tendință de condensare, cu formare de izopoliacizi:*



$$CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$



$$CrO_4^{2-} \rightarrow Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr_3O_{10}^{2-} \rightarrow Cr_4O_{13}^{2-}$$

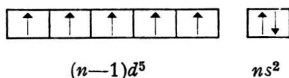
Oxidul de crom (VI), cromații și bicromații sînt oxidanți foarte puternici în soluție acidă. *Oxidul de molibden* (VI) MoO_3 (alb) *si oxidul de wolfram* (VI) WO_3 (galben) sînt produșii finali de oxidare în aer ai metalelor respective. *Sînt foarte greu solubili în apă, se dizolvă însă ușor în soluții de hidroxizi alcalini sau amoniac, formînd molibdați* sau respectiv *wolframați*, ca de exemplu molibdatul de amoniu $(NH_4)_2MoO_4$ sau wolframatul de sodiu $Na_2WO_4 . 2H_2O$. Prin tratarea molibdaților și wolframaților cu acizi, rezultă acidul molibdic H_2MoO_4, sau acidul wolframic, H_2WO_4, primul greu solubil, cel de al doilea ușor solubil, amîndoi izolabili. *Tendința de condensare se accentuează odată cu creșterea numărului atomic. Molibdații au mai mare tendință de condensare decît cromații, iar wolframații mai mare decît molibdații. Molibdenul și wolframul formează de asemenea și heteropoliacizi.* Oxizii și oxiacizii molibdenului (VI) și wolframului (VI) nu au caracter oxidant. În ceea ce privește hexahalogenurile, pentru crom nu se cunoaște decît CrF_6 (ce se obține din elemente, la temperatură și presiune ridicate). Molibdenul formează de asemenea numai MoF_6, iar wolframul WF_6, WCl_6 și WBr_6. Aceste halogenuri sînt volatile, covalente, hidrolizează puternic. *Oxihalogenurile* de forma MeO_2X_2 (X = halogen) *sînt combinații caracteristice.* Menţio-

năm astfel clorura de cromil CrO_2Cl_2 (lichid roşu intens). Oxihalogenurile se descompun uşor de către apă, pînă la hidroliza completă. Tendinţa de a se forma oxihalogenuri se manifestă (mai redus) şi în stări de oxidare mai joase.

Compuşi mai importanţi: $CrCl_2$, $CrCl_3$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ (*sarea lui Rienecke*), Cr_2O_3, CrO_3, Na_2CrO_4 (*cromatul de sodiu*), $K_2Cr_2O_7$ (*bicromatul de potasiu*), $Cr(CO)_6$ (*hexacarbonilul de crom*); MoO_3, $(NH_4)_2MoO_4$ (*molibdatul de amoniu*), $H_4[Mo^{IV}(CN)_8]$ (*acidul octacianomolibdic*), WO_3, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (*wolframatul de sodiu*), $K_4[W^{IV}(CN)_8]$ (*octacianowol framatul tetrapotasic*).

9.4.3.9. GRUPA VII*b*

În această grupă intră manganul (Mn), *technetiul* (Tc) *şi reniul* (Re). *Configuraţia lor electronică periferică, generală (principială) este* următoarea:



$(n-1)d^5$ ns^2

Configuraţia electronică periferică exactă este trecută în tabelul 9.9

Stările de oxidare variază între zero şi +VII. Cele mai stabile stări de oxidare ale manganului sînt +II (cea mai stabilă), apoi +IV şi +VII, iar ale technetiului şi reniului +VII şi în al doilea rînd +IV. Technetiul, element radioactiv *obţinut pe cale artificială, este mai puţin cunoscut. Ca proprietăţi chimice, technetiul seamănă mai mult cu reniul decît cu manganul.*

Manganul are în săruri starea de oxidare +II (ionul Mn^{2+} *de configuraţie electronică periferică* $(n-1)d^5ns^0$). *Oxidul cel mai stabil, care apare ca atare şi în natură, este oxidul de mangan* (IV), MnO_2 (*manganul (IV) are configuraţia electronică periferică* $(n-1)d^3ns^0$). Corespunzător, technetiul şi reniul formează TcO_2 şi ReO_2. *Starea de oxidare maximă* +VII (*de configuraţie electronică periferică* $(n-1)d^0ns^0$), *apare la mangan în oxidul* Mn_2O_7 şi *în anionul* MnO_4^- (violet intens).

În timp ce manganul (VII) *este puternic oxidant, technetiul* (VII) (respectiv Tc_2O_7 și TcO_4^-) *și mai ales reniul* (VII) (*respectiv* Re_2O_7 și ReO_4^-) *sînt practic stabili. Oxidul* Mn_2O_7 *are caracter puternic acid, acidul permanganic* $HMnO_4$ *fiind un acid foarte tare.* Și Tc_2O_7 și Re_2O_7 au caracter acid, acidul *pertechnetic* $HTcO_4$ și *acidul perrenic* $HReO_4$ *sînt destul de tari, dar în același timp manifestă și un anumit caracter amfoter* (fapt ce reiese din existența oxihalogenurilor TcO_3Cl și ReO_3Cl).

Caracterul oxizilor manganului:

MnO	Mn_2O_3	$Mn_3O_4(MnO.Mn_2O_3)$
oxid manganos verde bazic	oxid manganic negru slab bazic	oxid mangano-manganic roșu bazic

MnO_2	Mn_2O_7
bioxid de mangan negru-brun amfoter	heptoxid de mangan violet (ca vapori) acid

În ceea ce privește stabilitatea termică, Nn_2O_7 (ulei dens verde-brun) *se descompune ușor la ușoară încălzire* în MnO_2 și O_2. *Comparativ* Te_2O_7 (solid galben) și Rc_2O_7 (solid galben) *sînt stabili la încălzire. Permanganații se descompun la încălzire* cu formare de oxigen, *pertechnații și perrenații sînt stabili termic.*

Manganul metalic seamănă cu fierul. *Se dizolvă ușor în acizi diluați, cu degajare de* H_2 *și formare de ioni* Mn^{2+}. *La cald, se combină cu oxigenul,* dînd Mn_3O_4, cu halogenii dînd respectiv MnF_4, $MnCl_2$, $MnBr_2$, MnI_2, cu sulful dînd MnS. Se combină de asemenea cu borul, siliciul, azotul, carbonul. Technetiul și reniul se dizolvă ușor în acizi oxidanți. Se combină la cald cu oxigenul dînd Tc_2O_7, sau respectiv Re_2O_7. ***Reniul** se oxidează în aer umed cu formare de acid perrenic, chiar la temperatura camerei.* Reacționează cu halogenii, la cald, dînd TcF_6, $TcCl_6$, $TcBr_3$, ori respectiv ReF_7, $ReCl_6$, $ReBr_3$. Reacționează la cald cu sulful, dînd respectiv TcS_2 sau ReS_2.

Starea de oxidare zero o întîlnim în carbonili, ca de exemplu în [$Mn_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$].

Compuşi în starea de oxidare +I se obţin dificil, cu reducători energici. Menţionăm astfel $K_5[Mn^I(CN)_6]$, $[Re^I(CO)_5Cl]$.

În starea de oxidare +II menţionăm în primul rînd sărurile de Mn^{2+} care în stare solidă, sau în soluţie apoasă în mediu acid, sînt deplin stabile. În mediu alcalin se formează $Mn(OH)_2$ (precipitat alb) *ce se oxidează imediat cu oxigenul dizolvat în apă, trecînd în MnO_2 hidratat**. Săruri mai importante ale Mn^{2+}: $MnCO_3$ (roşietică, greu solubilă), $MnCl_2$, $MnSO_4.7H_2O$, MnS (roz-carne, solubilă în acizi). Ionii de Mn^{2+} sînt slab roz. *Comparativ, compuşii de reniu (II) nu sînt ionici.* Oxidul de mangan (II), MnO, ce poate fi obţinut prin descompunerea $MnCO_3$ (în atmosfera inertă) insolubil în apă, este uşor oxidabil în aer. Oxidul de reniu (II), ReO (negru), se oxidează foarte uşor în aer.

În starea de oxidare +III, manganul formează Mn_2O_3 şi MnO(OH) (compuşi ce apar şi în natură.) *Sărurile de Mn^{3+} nu sînt stabile.* În mediu acid, sînt oxidante (trec în Mn^{2+}), în mediu neutru hidrolizează formîndu-se $Mn(OH)_3$ ce se oxidează la MnO_2. *Ionul Mn^{3+} poate fi stabilizat prin formare de acido-complecşi*, ca de exemplu $K_2\ [MnCl_5]$. Clorura $MnCl_3$ rezultă, probabil în soluţie, la reacţia dintre MnO_2 şi HCl. Nu se poate izola ca atare, ci numai sub forma complexului amintit. Trifluorura MnF_3 se poate obţine în stare anhidră, prin reacţia dintre MnI_2 şi F_2. Tribromura şi triiodura $MnBr_3$ şi MnI_3 nu se cunosc. Comparativ, compuşii reniului (III) sînt tipic covalenţi. Menţionăm astfel triclorura de reniu care este un dimer $(ReCl_3)_2$ ce aminteşte de $(AlCl_3)_2$.

---

* Procesul acesta este ilustrarea unui fapt general şi anume acela că *stările de valenţă mai înalte ale unui metal sînt mai stabile în mediu alcalin.* Explicaţia constă în faptul că *hidroxizii metalici greu solubili, corespunzînd unor stări de valenţă mai înalte, sînt mai favorizaţi deoarece au o solubilitate mai mică decît hidroxizii în stările de valenţă mai coborîte.*

În starea de oxidare +IV, *manganul formează bioxidul de mangan, MnO_2, compus stabil*, ce am arătat că se găsește ca mineral în natură. În laborator se poate obține prin descompunerea termică a $Mn(NO_3)_2$ (rezultă MnO_2 și NO_2). Bioxidul de mangan catalizează descompunerea $KClO_3$ și a H_2O_2, cu formare de oxigen. *Este extrem de puțin solubil în apă. Prin oxidarea $Mn(OH)_2$ rezultă MnO_2 hidratat, amfoter*, care cu bazele formează manganiți ($Me^I_2O \cdot nMnO_2$ ce nu au o compoziție stoechiometrică bine definită), *iar cu acizii săruri de Mn^{4+} puțin stabile* (trec în Mn^{2+}), care însă pot fi stabilizate prin complexare, ca de exemplu $K_2[MnCl_6]$. *Singura halogenură izolabilă a manganului (IV) este MnF_4.* Sulfatul de mangan (IV), $Mn(SO_4)_2$ (rezultînd din $MnSO_4$ prin oxidare cu $KMnO_4$), poate fi izolat din soluție. Hidrolizează puternic și este foarte puternic oxidant. Comparativ, în ceea ce privește halogenurile, technetiul și reniul formează tetracloruri, $TcCl_4$ și $ReCl_4$, izolabile. Oxizii (IV), TcO_2 și ReO_2, se obțin prin reducerea unor compuși oxigenați corespunzători în starea de oxidare +VII. Sînt foarte stabili termic. Au caracter amfoter, reacționînd cu hidroxizii alcalini, analog cu MnO^2.

Starea de oxidare +V este puțin obișnuită. Amintim doar compușii Re_2O_5 si $ReCl_5$.

Prin topirea oxidativă a MnO_2 cu hidroxizi alcalini, rezultă manganați alcalini, de culoare verde, ca de exemplu K_2MnO_4, *în care manganul are starea de oxidare* +VI (*configurație electronică cu un electron impar*). *Nici acidul manganic* H_2MnO_4, *nici oxidul* (VI), MnO_3, *nu se cunosc.* Hexoxizii TcO_3 (violet) și ReO_3 (roșu) sînt cunoscuți, nu sînt însă prea stabili, disproporționîndu-se la cald în Me_2O_7 si MeO_2. *Manganații sînt stabili numai în soluție alcalină, sau în stare solidă* — la încălzire ceva mai puternică — însă descompunîndu-se cu degajare de O_2. *Prin acidulare și chiar numai prin simplă neutralizare manganații se disproporționează imediat, cu formare de permanganat și MnO_2.* Compușii corespunzători ai reniului, reniții, sînt și mai nestabili. În starea de oxidare +VI, technetiul și reniul formează halogenuri și oxihalogenuri, ca de

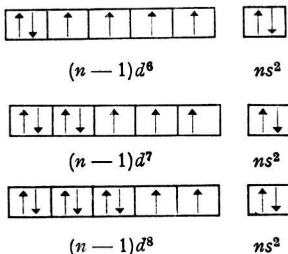
exemplu $TcCl_6$, $TcOCl_4$, $ReCl_6$, sau complecși ca de exemplu $K_2[Re^{VI}(CN)_8)]$.

Permanganatul de potasiu, $KMnO_4$ (violet), în *care manganul are starea de oxidare +VII, este cel mai cunoscut compus al manganului. Acidul permanganic,* $HMnO_4$, *se cunoaște numai în soluție,* în concentrație de cel mult 20%. La concentrații mai mari se descompune în MnO_2 și O_2. *Ionul MnO_4^- este un oxidant puternic atît în mediu acid (cînd se reduce la Mn^{2+}), cît și în mediu neutru sau alcalin (cînd se reduce la MnO_2). Prin tratarea $KMnO_4$* solid *cu H_2SO_4 concentrat rece, rezultă Mn_2O_7, compus covalent.* Technetiul și reniul formează în starea de oxidare +VII, analog manganului, heptoxidul de technetiu Tc_2O_7, heptoxidul de reniu Re_2O_7, acidul pertechnetic $HTcO_4$ (cristale roșii, poate fi izolat din apă), acid perrenic $HReO_7$ (neizolabil) și o serie de pertechnati și perrenati (ionii TcO_4^- și ReO_4^- sînt incolori).

Compuși mai importanți: MnO_2 (bioxidul de mangan, piroluzita), $MnCl_2$, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, MnS, Mn_2O_7, $KMnO_4$; Tc_2O_7, Re_2O_7.

9.4.3.10 GRUPELE VIIIb, IXb ȘI Xb

În grupa VIIIb intră fierul (Fe), *ruteniul* (Ru) *și osmiul* (Os), *avînd configurația electronică periferică generală principială $(n-1)d^6ns^2$,* în *grupa IXb intră cobaltul* (Co), *rodiul* (Rh) *și iridiul* (Ir) *cu configurația electronică periferică generală principială $(n-1)d^7ns^2$, iar în grupa X*b *intră nichelul* (Ni), *paladiul* (Pd) *și platina* (Pt), *de configurație electronică periferică generală principială $(n-1)d^8ns^2$:*



Configurația electronică periferică exactă este redată în tabelul 9.9.

Cel mai adesea, aceste elemente se tratează (încă) sub forma unei singure grupe, VIIIb, împărțită în metalele așa-numite feroase, fierul, cobaltul și nichelul, care seamănă foarte mult între ele, și metalele așa-numite platinice, ruteniul, rodiul, paladiul și osmiul, iridiul și platina. Metalele feroase sînt mult mai reactive decît metalele platinice. În s e r i i (perioade), *r e a c t i v i t a t e a* în general *d e s c r e ș t e pe măsura creșterii numărului atomic, o d a t ă c u a p r o p i e r e a d e c o n f i g u r a ț i a* d^{10}. *Pe de altă parte, se constată o asemănare pronunțată a ferului, cobaltului și nichelului, care se datorește razelor atomice de mărime foarte apropiată. Aceeași este situația și în triadele ruteniu, rodiu, paladiu, și osmiu, iridiu, platină, aici apărînd o pronunțată asemănare și pe verticală a elementelor de aceeași configurație electronică periferică, care au razele atomice foarte apropiate, din cauza „contracției lantanidelor"* (v. 9.4.3.1). Este vorba de asemănarea ruteniului cu osmiul, a rodiului cu iridiul, și a paladiului cu platina.

În fiecare grupă, ca în toate grupele *b*, se *observă și aici, creșterea stabilității stărilor de oxidare mai ridicate, odată cu creșterea numărului atomic, concomitent constatîndu-se și dispariția compușilor ionici simpli și accentuarea caracterului „nobil", respectiv tendința de a se reduce la metal.*

Stările de oxidare maxime posibile ale fierului, cobaltului și nichelului sînt respectiv +VI, +IV și +II, totuși numai arareori se depășește starea de oxidare +III. *Stările de oxidare cele mai stabile în cazul fierului sînt +II și +III (cea mai obișnuită* +III), *în cazul cobaltului* +II și +III (+III *numai în complecși),* iar *în cazul nichelului* +II *Stabilitatea stării de oxidare +III descrește pe măsura creșterii numărului atomic. Smulgerea unui electron d pentru formarea ionului* Me^{3+} *este din ce în mai dificilă, pe măsura apropierii de configurația* $(n-1)\ d^{10}$. *Ionii* Fe^{2+} *sînt reducători în mediu alcalin, iar ionii*

Fe^{3+}, care hidrolizează în mediu neutru (ceea ce atestă tendința spre covalență), *sînt slab oxidanți în mediu acid. În săruri simple, cobaltul se găsește sub forma de Co^{2+}. În prezența unor liganzi cu cîmp suficient de puternic,* cum ar fi NH_3, sau și mai bine CN^-, *ionii Co^{2+} se oxidează imediat pe seama oxigenului din aer, formîndu-se ioni complecși* $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ sau $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ etc., *deplin stabili, neoxidanți. Comparativ,* ionii $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ sînt stabili, nereducători, iar *ionii $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ sînt destul de puternic oxidanți.* Situația este discutată detaliat în capit. 6.4. *Ionii Co^{3+} simpli sînt puternic oxidanți* și nestabili. *În sărurile simple, nichelul se găsește ca ioni Ni^{2+}. În starea de oxidare +III, compusul cel mai cunoscut al nichelului este Ni_2O_3,* care se comportă ca *oxidant*.

Metalele platinice au stările de oxidare maxime + VIII în cazul ruteniului și osmiului, **+ VI în cazul rodiului, iridiului și platinei, + IV în cazul paladiului.** ***Stările de oxidare** cele mai **importante** și **frecvente** sînt* + IV și + VI *(și* + VIII*) în cazul ruteniului,* + IV, + VI și + VIII *în cazul osmiului,* + III *(și în o anumită măsură și* + IV*)* în *cazul rodiului,* + III *și în special* + IV *în cazul iridiului,* + II (și în destulă măsură și + IV) *în cazul paladiului,* + II și + IV, *în cazul platinei. La osmiu, starea de oxidare + VIII este mult mai stabilă decît la ruteniu. **Oxidul*** OsO_4 *se obține prin combinare directă,* **la cald;** RuO_4 se obține numai prin atacul metalului cu agenți oxidanți puternici ca permanganat, periodat etc. *Metalele platinice,* în general, ***nu formează compuși** ionici nici chiar în stările de oxidare joase* (+ II). Dacă PdF_2 este aparent ionică, $PdCl_2$ formează în stare solidă polimerul liniar $(PdCl_2)_n$. *Caracteristic* pentru metalele platinice *este marea* lor *capacitate de a forma complecși. Cei mai mulți complecși îi formează paladiul și platina.*

Fierul, cobaltul și nichelul sînt metale cenușii-argintii, ce se topesc în jur de cca 1 500°C. Metalele platinice sînt alb-argintii, strălucitoare. Se topesc la temperaturi de peste 1500°C. Cel mai jos se topesc paladiul și platina (cca 1600—1700°C) și cel mai sus

osmiul (la aproximativ 3 000°C) *La încălzire, metalele feroase se combină cu oxigenul și rezultă* Fe_3O_4 la cca 500°C, sau Fe_2O_3 la temperatură mai ridicată, apoi respectiv Co_3O_4 și NiO. *În cazul metalelor platinice, la încălzire cu oxigenul din aer se formează respectiv:* RuO_2, Rh_2O_3, PdO, OsO_4, IrO_2, PtO. Tetroxidul de osmiu se formează încă la 200°C, dar bioxidul de iridiu necesită 1000°. *Oxidul de platină se obține numai sub presiune. Cu clorul, fierul* dă $FeCl_3$, *iar cobaltul și nichelul* $CoCl_2$ *și respectiv* $NiCl_2$. Reacția ilustrează stabilitatea stării de oxidare + III la fier. *Cu HCl diluat, toate aceste trei metale dau* $Me^{II}Cl_2$ *și* H_2. Cu acid azotic concentrat se pasivează. Metalele platinice, prin reacția cu clorul dau compușii: $RuCl_3$, $RhCl_3$, $PdCl_2$, $OsCl_4$, $IrCl_3$, $PtCl_2$. *Nici unul din metalele platinice nu reacționează cu HCl diluat. În* HNO_3 *concentrat se dizolvă numai paladiul. În apă regală se dizolvă rodiul și paladiul* (se formează $H_2[PdCl_6]$), *osmiul* (se formează OsO_4) *și platina* (se formează $H_2[PtCl_6]$). ***Ruteniul*** *și iridiul nu reacționează nici cu apa regală.* De interes poate fi și reactivitatea față de fluor. În acest caz, fierul dă FeF_3, cobaltul CoF_2 dar și CoF_3, nichelul NiF_2. În cazul metalelor platinice, unele din ele dau fluoruri în general în stări de oxidare mai înalte decît prin reacția cu clorul: RuF_5, RhF_3, PdF_3, OsF_4, OsF_6, OsF_8, IrF_6, PtF_4.

Compușii fierului cu oxigenul sînt: oxidul de fier (II), FeO (negru), *hidroxidul de fier* (II), $Fe(OH)_2$ (precipitat alb, ce se oxidează repede pe seama oxigenului din aer, trecînd în $Fe(OH)_3$ brun), *oxidul de fier* (III), Fe_2O_3 (roșu brun), *hidroxidul de fier* (III) (menționat), *oxidul feroferic* Fe_3O_4 (magnetita, negru, oxid mixt $Fe^{II}O \cdot Fe_2^{III}O_3$), feriatul de potasiu $K_2[Fe^{VI}O_4]$ (ce se formează din pilitură de fier oxidată cu KNO_3 la temperatură ridicată). *În FeO,* Fe_3O_4 *și* Fe_2O_3 *atomii de oxigen au o situare cubică compactă, iar atomii de fier ocupă un număr corespunzător de goluri octaedrice. Compusul FeO de compoziție exact stoechiometrică, are un număr egal de ioni* O^{2-} și Fe^{2+}, *aceștia din urmă ocupînd toate golurile octaedrice* (rețeaua este de tipul

NaCl v. 7.4.1). *Oxidul FeO pur nu este cunoscut, oxidul feros „real" este deficitar în fier. Acest proces trebuie privit ca decurgînd prin înlocuirea a trei ioni* Fe^{2+} *cu doi ioni* Fe^{3+}*, menținîndu-se astfel neutralitatea electrică. Compoziția reală a FeO este între* $FeO_{1,05}$ *și* $FeO_{1,19}$. *Este* deci *un compus, așa-numit, „nestoechiometric"*. O serie de oxizi, sulfuri, halogenuri prezintă acest fenomen. *Continuarea procesului de înlocuire* Fe^{2+} *cu* Fe^{3+} *duce la formarea pe rînd a* Fe_3O_4 *și final a* Fe_2O_3 *conform schemei:*

Numărul de ioni O^{2-}	Numărul de ioni Fe^{2+}	Numărul de ioni Fe^{3+}	Oxidul format
48	48	—	FeO pur
48	12	24	Fe_3O_4 pur
48	0	32	Fe_2O_3 pur

În *fig. 9.10 este redată rețeaua cristalină a magnetitei* Fe_3O_4. *Față de rețeaua* FeO *(stînga), din patru ioni* Fe^{2+}*, unul lipsește (dreapta-lacună). Doi din cei trei ioni* Fe^{2+} *rămași au devenit ioni* Fe^{3+}*, unul dintre ei printr-o ușoară deplasare trecînd într-o poziție tetraedrică.*

Săgeata arată deplasarea de electroni $Fe^{2+} \xrightarrow{-e} Fe^{3+}$, fapt *ce explică conductibilitatea electrică a magnetitei,* analoagă cu a metalelor.

Alți compuși ai fierului: sulfura de fier (II), FeS (neagră, rezultă prin combinare directă), *disulfura*

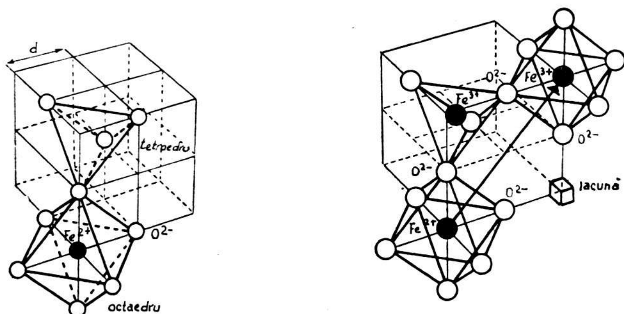


Fig. 9.10. Rețeaua cristalină a magnetitei Fe_3O_4

de fier (II), FeS_2 (neagră, este mineralul numit pirită, derivă de la acidul H—S—S—H), *sulfatul feros,* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, *sulfatul dublu de fier și amoniu* $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O_4$ *(sarea Mohr), alaunul de fier și potasiu* $FeK(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$, clorura ferică $FeCl_3$, *ferocianura de potasiu* $K_4[Fe(CN)_6]$ (galbenă), *fericianura de potasiu* $K_3[Fe(CN)_6]$ (roșie). *Sărurile de* Fe^{3+} *hidrolizează puternic.*

Cobaltul formează același fel de oxizi ca și fierul: CoO (verde măsliniu), Co_2O_3 (brun), Co_3O_4 *(oxidul cobalto-cobaltic,* negru*)*, și același fel de hidroxizi $Co(OH)_2$ (albastru, ce devine roz, se oxidează în aer), $Co(OH)_3$, ce are caracter oxidant. Alți compuși: CoS (neagră, solubilă în acizi diluați), $CoCl_2$ (anhidră-albastră, hidratată-roz). *Cobaltul este elementul care formează cel mai mare număr de complecși.* Dintre complecși *menționăm hexanitrocobaltatul de sodiu* $Na_3[Co^{III}(NO_3)_6]$, *triclorura hexaminocobaltică* $[Co^{III}(NH_3)_4Cl_3$, *hexacianocobaltatul de potasiu* $K_4[Co^{III}(CN)_6]$.

Nichelul formează compuși analogi compușilor cobaltului, cu deosebirea că starea de oxidare + III este mult mai puțin stabilă. Complexarea nu stabilizează starea de oxidare + III ca la cobalt. În starea de oxidare + II nichelul formează un mare număr de complecși octaedrici, tetraedrici, sau plan patratici, în funcție de natura liganzilor. Menționăm cîțiva complecși mai reprezentativi ai nichelului: *tetracianonichelatul de potasiu* $K_2[Ni^{II}(CN)_6]$, *tetracarbonilul de nichel* $Ni(CO)_4$, *dimetilglioximatul de nichel* (complex chelatic v. formula în 6.1).

S-au arătat, cînd s-a vorbit despre proprietăți, oxizii cei mai stabili ai metalelor platinice, ce rezultă prin combinarea directă cu oxigenul, RuO_2 (albastru-negru), Rh_2O_3 (negru-cenușiu), PdO (negru), OsO_4 (galben, volatil), IrO_2 (negru), PtO (negru-cenușiu). În afara acestora, mai menționăm: RuO_4 (galben, se obține cu oxidanți foarte energici), OsO_2 (rezultă prin descompunerea la cald a OsO_4), RhO_2, PtO_3 (amîndoi se obțin prin oxidare anodică), Ir_2O_3, PdO_2 (amîndoi rezultă prin tratarea clorocomplecșilor corespunzători cu KOH), PtO_2 (se formează prin topirea cu KNO_3 a $K_2[PtCl_6]$). Mai menționăm rutenatul de potasiu, K_2RuO_2, ce se obține din

ruteniu prin topire alcalină oxidantă, şi osmiatul de potasiu K_2OsO_4 ce rezultă din OsO_4 și KOH în prezență de alcool ca reducător (în absență de alcool se formează $K_2[OsO_4(OH)_2]$, în care osmiul are numărul de coordinație 6). *Halogenurile cele mai importante și mai stabile au fost menționate* în aliniatul despre proprietăți. În afară de acestea mai adăugăm: $OsCl_2$, $OsCl_3$, IrF_4, $IrCl_2$, IrCl, $IrCl_4$, PdF_3 (ce se obține din $PdCl_2 + F_2$), PtF_6 și PtF_2. Halogenurile metalelor platinice sînt colorate, cele mai multe de la brun pînă la negru, unele sînt roșii, altele verde închis. *Metalele platinice, ca și metalele feroase, formează săruri cu oxiacizii* (este vorba de stările de oxidare cele mai stabile). *În ceea ce privește complecșii*, în afară de cei amintiți, *mai menționăm*: $K_2[PdCl_4]$, $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, de structură plan patratică, $H_2[PtCl_4]$ (ce se obține din $PtCl_3$ și HCl), $K_2[Pt(CN)_4]$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $H_2[PtCl_6]$ (de culoare roșie-brună, *cel mai important compus al platinei*).

9.4.3.11. ELEMENTELE *f*. LANTANIDE. ACTINIDE.

a) **Lantanidele.**

Numele de lantanide se dă seriei de 14 metale „de tranziție internă", intercalate între lantan și hafniu, în interiorul seriei III de metale tranziționale, rezultînd prin completarea cu electroni a substratului 4*f*.

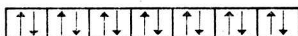
Numele, simbolurile, configurația electronică periferică și stările de oxidare sînt redate în tabelul 9.11 (lantanul, La, are configurația electronică periferică $4f^05s^25p^65d^16s^2$).

Datorită diferenței energetice mici între substraturile 5*d* și 4*f*, nu se poate vorbi, în toate cazurile, de o certitudine deplină în privința configurației electronice a atomilor liberi.

Toate lantanidele formează ioni Me^{3+}, rezultați prin cedarea celor 2 electroni 6s și a unui electron 5d, de regulă, conform datelor spectrale, trecut în substratul 4f.

Apariția, în unele cazuri, a treptelor de oxidare + IV sau + II se explică prin tendința de a se ajunge la un substrat f complet ocupat, semiocupat sau neocupat cu electroni.

Ionul Lu^{3+} are substratul 4*f* complet ocupat cu electroni:



$4f^{14}$

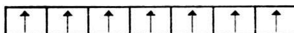
Tabelul 9.11

LANTANIDELE

Număr atomic	Numele elementului	Simbol	Configurația electronică periferică	Stări de oxidare*
58	Ceriu	Ce	$4f^25s^25p^65d^06s^0$	**III,IV**
59	Praseodim	Pr	$4f^35s^25p^65d^06s^2$	**III**, IV
60	Neodim	Nd	$4f^45s^25p^65d^06s^2$	(II), **III**, (IV)
61	Prometiu	Pm	$4f^55s^25p^65d^06s^2$	**III**
62	Samariu	Sm	$4f^65s^25p^65d^06s^2$	II, **III**
63	Europiu	Eu	$4f^75s^25p^65d^06s^2$	II, **III**
64	Gadoliniu	Gd	$4d^75s^25p^65d^16s^2$	**III**
65	Terbiu	Tb	$4f^95s^25p^65d^06s^2$	**III**, IV
66	Disprosiu	Dy	$4f^{10}5s^25p^65d^06s^2$	**III**, (IV)
67	Holmiu	Ho	$4f^{11}5s^25p^65d^06s^2$	**III**
68	Erbiu	Er	$4f^{12}5s^25p^65d^06s^2$	**III**
69	Tuliu	Tm	$4f^{13}5s^25p^65d^06s^2$	(II), **III**
70	Yterbiu	Yb	$4f^{14}5s^25p^65d^06s^2$	II, **III**
71	Lutetiu	Lu	$4f^{14}5s^25p^05d^16s^2$	**III**

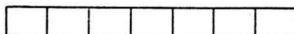
* Stările de oxidare instabile sau nesigure sînt trecute în paranteză. Stările de oxidare principale sînt trecute cu caractere mai groase

Ionul Gd^{3+} are substratul $4f$ semiocupat cu electroni:



$4f^7$

Ionul La^{3+} are substratul f neocupat cu electroni:



$4f^0$

Ionul Ce^{4+} are configurația electronică a ionului La^{3+}.
Ionii Eu^{2+} și Tb^{4+} au configurația electronică a ionului Gd^{3+}.
Ionul Yb^{2+} are configurația electronică a ionului Lu^{3+}.
În sfîrșit, ionul Pr^{4+} are configurația ionului Ce^{3+}, iar ionul Sm^{2+} a ionului Eu^{3+}, ce corespund eliminării electronilor $6s^2$ și $5d^1$.

Cu excepția ionilor Ce^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{2+} și Lu^{3+}, ionii lantanidelor sînt frumos colorați de la roșu la verde.

Diferind numai prin electronii de pe stratul antepenultim, aceste elemente sînt extrem de asemănătoare, ceea ce face separarea lor foarte dificilă.

Lantanidele sînt foarte reactive. Se combină cu oxigenul din aer formîndu-se Me_2O_3. Reacționează încet cu apa la temperatura camerei, repede la temperatură ceva mai mare, formîndu-se $Me(OH)_3$ și H_2. Reacționează cu soluțiile de acizi diluați, rezultînd sarea corespunzătoare și H_2. La cald, se combină cu halogenii, rezultînd halogenuri MeX_3, cu sulful rezultînd sulfuri Me_2S_3, cu azotul rezultînd azoturi MeN, cu hidrogenul, rezultînd hidruri interstițiale.

Datorită faptului că lantanidele se formează prin ocuparea cu electroni a substratului 4*f*, care de la ocuparea cu primul electron devine *interior, creșterea concomitentă a sarcinii nucleare are drept efect atragerea treptată din ce în ce mai mare a învelișului electronic spre nucleu, ceea ce se traduce printr-o micșorare continuă a volumului atomic. Are loc fenomenul cunoscut sub numele de „contracția lantanidelor".* Astfel, razele ionice Me^{3+} descresc treptat de la 1,03 Å în cazul ceriului pînă la 0,85 Å în cazul lutețiului.

Oxizii lantanidelor, Me_2O_3, sînt greu solubili, dar în măsura în care se dizolvă *reacționează energic cu apa* ca și CaO, *dînd hidroxizi $Me(OH)_3$, cam de aceeași tărie cu $Ca(OH)_2$.* Bazicitatea hidroxizilor scade cu creșterea numărului atomic (datorită descreșterii razelor ionice — contracția lantanidelor).

Sărurile lantanidelor în starea de oxidare +III sînt ușor solubile, cu excepția fluorurilor, carbonaților, fosfaților și oxalaților. *Ionul Ce^{4+} este puternic oxidant în mediu acid.* Cea mai cunoscută sare a ceriului este $Ce^{IV}(SO_4)_2$ (galben în stare solidă, roșu în soluție), ce se folosește ca reactiv oxidant. Cu apa, hidrolizează puternic. Sărurile de Pr^{4+} nu se cunosc. Se cunoaște numai oxidul $Pr^{IV}O_2$, (negru insolubil). Aceeași este și situația Tb. Halogenurile de Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb ^{2} se descompun în prezența apei (oxidîndu-se la Me^{3+}), sulfații însă fiind insolubili (asemănător $BaSO_4$) sînt stabili.

Orbitalii 4*f fiind interiori și puțin extinși, lantanidele nu formează complecși, neputîndu-se realiza o întrepătrundere satisfăcătoare între orbitalii liganzilor purtînd electroni neparticipanți și orbitalii liberi f ai lantanidelor.* Complecși de o stabilitate satisfăcătoare se pot forma numai cu agenții chelatici bi-sau polidentați (de ex. cu β-dicetonele, cu acidul etilendiaminotetraacetic etc.)

b) **Actinidele**

Numele de actinide se dă seriei de 14 metale „de tranziție internă" ce urmează după actiniu (care este primul element al celei de a IV-a serii de metale tranziționale), prin completarea cu electroni a substratului 5*f*.

Numele elementelor, simbolurile, configurația electronică periferică și stările de oxidare sînt redate în tabelul 9.12 (actiniul, Ac, are configurația electronică periferică $5f^06s^26p^66d^17s^2$).

Într-o anumită măsură, configurația exactă electronică este și mai puțin cunoscută decît cea a lantanidelor.

Toate actinidele sînt radioactive, emițînd particule α.

La ionii actinidelor, se constată ca și în cazul lantanidelor o *„contracție a actinidelor".*

Stabilitatea stării de oxidare +III crește cu creșterea numărului de ordine. Toriul are starea cea mai stabilă + IV, protactiniul + V, uraniul + VI, neptuniul +V, plutoniul + IV. Americiul, curiul și berkeliul au starea de oxidare cea mai stabilă + III. Ultimele 6 elemente din serie pot avea exclusiv starea de oxidare + III. În cazul actinidelor, comparativ cu lantanidele, *electronii exteriori sînt mai slab atrași de nucleu datorită interpunerii straturilor interioare, cu electroni mai numeroși, strînse bine pe nucleu, ce ecranează foarte eficient. Diferența foarte mică de energie între substratul 5f și substratul 6d, în cazul elementelor 91—95, explică multiplicitatea stărilor de oxidare ale acestora (fig. 9.11). Starea de oxidare + III corespunde cedării celor doi electroni 7s și electronului 6d. În cazul Th, starea de oxidare +IV corespunde cedării în plus și a electronului de pe stratul 5f* (de fapt conform datelor spectrale a cedării celor doi electroni 6*d*). *Starea de oxidare +V a Pa, corespunde cedării în plus a celor 2 electroni 5f, iar starea de oxidare +VI a U, cedării în plus a tuturor*

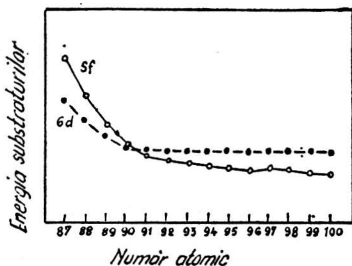


Fig. 9.11. Energia substraturilor 6d și 5f la actinide

Tabelul 9.12

ACTINIDELE

Număr atomic	Numele elementului	Simbol	Configurația electronică periferică	Stări de oxidare*
90	Thoriu	Th	$5f^0 6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$	(II), (III), **IV**
91	Protactiniu	Pa	$5f^2 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$	(III), (IV), **V**
92	Uraniu	U	$5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$	II, III, IV, V, **VI**
93	Neptuniu	Np	$5f^4 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$	II, III, IV, **V**, VI
94	Plutoniu	Pu	$5f^6 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$	II, III, **IV**, V, VI
95	Americiu	Am	$5f^7 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$	II, **III**, (IV), V, VI
96	Curiu	Cm	$5f^7 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$	**III**, (IV)
97	Berkeliu	Bk	$5f^9 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$	**III**, IV
98	Californiu	Cf	$5f^{10} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$	**III**
99	Einsteiniu	Es	$5f^{11} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$	**III**
100	Fermiu	Fm	$5f^{12} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$	**III**
101	Mendeleeviu	Md	$5f^{13} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$	**III**
102	Nobeliu	No	$5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$	**III**
103	Lawrenciu	Lw	$5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$	**III**

* Stările de oxidare cele mai stabile sînt trecute cu caractere mai groase, stările de oxidare instabile sau nesigure sînt trecute în paranteză.

celor 3 electroni 5f. Np, Pu și Am în starea de oxidare maximă +VI cedează de asemenea, în afară electronilor 7s și 6d, încă 3 electroni 5f. Starea de oxidare +VI, care este cea mai stabilă la U, se micșorează ca valoare pînă la Am, care este cel mai stabil în starea de oxidare +III. Începînd de la Cm, substratul 5f se comportă ca substrat ne t interior (configurație $5f^{7-14}$), singura stare de oxidare posibilă este +III, cu excepția Bk, care are și starea de oxidare +IV, corespunzînd configurației $5d^7$.

Ne vom ocupa pe scurt de Th și U, bine cunoscuți și relativ abundenți în natură.

Thoriul este un metal alb, ce se topește la cca. 2000°C. Se dizolvă în acid clorhidric concentrat, rezultînd $ThCl_4$. Se combină energic la cald cu oxigenul, halogenii, sulful. Se mai combină la cald cu hidrogenul, azotul și carbonul. Compuși mai importanți: oxidul de thoriu ThO_2 (pulbere albă, insolubil în acizi). *Ionii de Th^{4+} comparativ cu ionii de Ce^{4+}, elementul corespondent din seria lantanidelor, nu are caracter oxidant* (v. configurația electronică periferică).

Uraniul este un metal alb-cenușiu, ce se topește la 1100°C. *Este foarte reactiv.* Reacționează cu apa, încet la rece și repede la ușoară încălzire, cu formare de hidrogen. Se combină ușor la cald cu oxigenul, cu halogenii și cu sulful. Se mai combină la cald cu hidrogenul, carbonul, azotul. Cea mai stabilă stare de oxidare a uraniului este + VI, după care urmează +IV. Ionul U^{4+} este un reducător destul de puternic. *Compușii cei mai caracteristici* și mai importanți ai uraniului, în absența apei, *sînt UF_6* (cristalină incoloră), *UCl_6* (cristale verzi negre) *și U_3O_8* (pulbere verde închisă-neagră, compus nestoechiometric de formulă teoretică $(U^{V})_2 U^{VI}O_8$), iar în soluție apoasă, *sărurile conținînd oxi-ionul u r a n i l UO_2^{2+}*. Oxi-ioni analogi formează de asemenea Np, Pu și Am. Stabilitatea lor se explică prin participarea la formarea legăturilor cu oxigenul a electronilor de pe substratul 5*f* și substratul 6*d* de energii aproape egale. *Se elimină numai cei doi electroni* $7s^2$ *și se formează două legături dative cu doi atomi de oxigen. Structura este liniară:* $|\overline{O}—U—\overline{O}|^{2+}$. Cîteva săruri conținînd ionul uranil (toate sînt galben-verzui): $UO_2(NO_2)_3$, $UO_2(CH_3COO)_2$ (acetatul de uranil), UO_2Cl_2. În ceea ce privește oxizii mai menționăm UO_3 (pulbere portocalie) și UO_2 (pulbere brun-închis). *Oxidul de uraniu (VI) UO_3 are p r o p r i e t ă ț i a c i d e.* Cu amoniacul, de pildă, formează diuranatul de amoniu $(NH_4)_2U_2O_7$. La fel se comportă și oxizii în starea de oxidare +VI ai Np, Pu și Am.

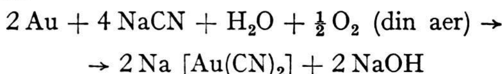
Datorită faptului că orbitalii 5 f sînt mai extinşi ca orbitalii 4f, pot lega dativ liganzi şi astfel actinidele pot forma complecşi. Exemple: $Na_4[Th^{IV}(SO_4)_4]$, $K[UF_5]$, $Na[UO_2(NO_3)_3]$

9.5. METODE GENERALE DE OBŢINERE A CORPURILOR SIMPLE ŞI COMPUSE.

9.5.1. OBŢINEREA CORPURILOR SIMPLE

9.5.1.1. GENERALITĂŢI. OBŢINEREA PRIN SEPARARE

Gazele rare, apoi oxigenul, azotul, carbonul, sulful, aurul şi platina se găsesc în natură în stare nativă. Ele se izolează şi se separă prin mijloace fizice. *Gazele rare, oxigenul şi azotul se obţin prin distilarea fracţionată a aerului lichid. Sulful se separă din* rocile care îl conţin, *prin topire, după care se purifică prin distilare. Carbonul se găseşte* în natură *pur, sub formă de diamant sau grafit. Cărbunii fosili au* o proporţie mai mică sau mai mare de *impurităţi*. Grafitul şi diamantul se pot obţine şi artificial. *Aurul*, după o primă separare de rocile ce-l însoţesc, pe bază de densitate, *se extrage*. cel mai bine, *prin cianurare:* reacţia are loc rapid, la rece:



$$2\,Au + 4\,NaCN + H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 \text{ (din aer)} \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\,Na\,[Au(CN)_2] + 2\,NaOH$$

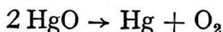
Complexul format reacţionează foarte uşor cu zincul metalic, care se oxidează şi trece în cianocomplex de zinc +Au metalic. *Platina şi celelalte metale platinice se găsesc* în stare nativă *sub formă de sferule* metalice, *ce se supun separării.*

Celelalte elemente se află în natură sub formă de combinaţii cu alte elemente, în care au fie o stare de oxidare pozitivă fie o stare de oxidare negativă. *Obţinerea* corpurilor simple din corpuri compuse *va fi deci fie o reacţie de reducere, fie o reacţie de oxidare.* Se cunosc trei metode generale de obţinere a corpurilor simple (elementelor) din corpurile compuse: descompunerea termică, electroliza, dislocuirea.

9.5.1.2. DESCOMPUNEREA TERMICĂ

Descompunerea termică se poate aplica uzual în cazul oxizilor, halogenurilor și unor compuși speciali, cum sînt *azidele sau carbonilii.*

Descompunerea oxizilor este puțin utilizată. Iată *obținerea mercurului:*



$$2\,HgO \rightarrow Hg + O_2$$

Cinabrul (HgS) se supune prăjirii, cu care ocazie trece în SO_2, și *HgO,* care *se descompune termic* în Hg și O_2.

Halogenurile unor metale se descompun ușor la încălzire, eliberîndu-se metalul pur. Exemple: *obținerea titanului din $TiCl_4$, obținerea B, Si, Ti, Zr, Hf, Th, Cr, W* și *U din iodurile respective* — procedeul Van Arkel și de Boer —.

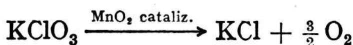
Platina se poate obține pură dacă se tratează cu NH_4Cl o soluție conținînd un compus Pt^{IV} — rezultă astfel hexacloroplatinat de amoniu $(NH_4)_2[PtCl_6]$ greu solubil, ce apoi se descompune prin încălzire, în Pt, $2NH_3$, 2 HCl și $2Cl_2$, toți volatili.

Radiul se obține prin descompunerea azidei de radiu, *iar nichelul și alte metale tranziționale prin descompunerea carbonilor lor,* la cald.

Oxigenul se poate *obține prin descompunerea termică a ozonului, peroxizilor, cloratului de potasiu, azotatului de sodiu etc.* Iată cîteva exemple:



$$BaO_2 \rightarrow BaO + \tfrac{1}{2}O_2$$



$$KClO_3 \xrightarrow{MnO_2\ cataliz.} KCl + \tfrac{3}{2}O_2$$



$$NaNO_3 \rightarrow NaNO_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

Azotul se obține în laborator *prin descompunerea azotatului de amoniu*



$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$$

9.5.1.3. ELECTROLIZA

Metalele puternic electropozitive se obțin prin electroliza combinațiilor lor aduse în stare topită. Ele rezultă prin reducere catodică.

Metalele din grupele Ia și a IIa se obțin prin electroliza clorurilor lor, după adausul de halogenuri cu un ion comun, ce coboară punctul de topire (fondanți). *Aluminiul,* metal de cea mai mare importanță în zilele noastre, se obține *prin electroliza oxidului de aluminiu* Al_2O_3 *dizolvat în criolită* $Na_3[AlF_6]$ *topită.* Clorura $AlCl_3$ nu poate fi utilizată deoarece este foarte volatilă. Clorurile lantanidelor se supun direct electrolizei, ele nu au nevoie de fondanți.

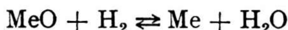
Dintre nemetale, cel mai electronegativ dintre toate elementele, *fluorul, nu se poate obține decît prin electroliză.* Niciun oxidant chimic nu poate oxida un compus cu fluor pentru a se forma F_2. *Se supune electrolizei o soluție de KF în HF anhidru.* Fluorul rezultă la anod, prin oxidare anodică, reacție electrochimică mai energică decît orice oxidare chimică. Anodul se face din grafit.

Electroliza soluțiilor apoase se folosește pentru obținerea în stare pură a unor metale mai puțin electropozitive decît hidrogenul, *cum sînt* de pildă *cuprul sau nichelul.* Operația se numește „rafinare“. *Prin reducere catodică se poate obține și hidrogenul,* H_2, și anume prin electroliza unor soluții diluate de acizi (ca de exemplu H_2SO_4), sau de baze (de ex. NaOH). *Concomitent la anod se formează,* prin oxidare, *oxigen* O_2. *Dacă se face electroliza unei soluții apoase de NaCl,* la anod se formează Cl_2, iar la catod H_2, în soluție rămînînd ioni de Na^+ și de OH^- proveniți din disocierea apei. Spațiul anodic se izolează de cel catodic printr-o diafragmă poroasă pentru a nu reacționa Cl_2 și NaOH cu formare de hipoclorit. Prin această metodă *se obține clorul, hidrogenul și hidroxidul de sodiu.*

9.5.1.4. DISLOCUIREA

Se cunosc un foarte mare număr de reacții de dislocuire. Agenții reducători utilizați în aceste reacții sînt: hidrogenul, carbonul, unele metale.

Reducerea cu hidrogen. Oxizii metalelor pot fi reduși, la cald, cu hidrogen, conform reacției:



$$MeO + H_2 \rightleftarrows Me + H_2O$$

Echilibrul este cu atît mai mult deplasat spre dreapta, cu cît căldura de formare a oxidului metalic este mai mică, în raport cu căldura de formare a apei.

Procedeul se aplică în tehnică *la obținerea Ga, In, Tl și W*. Se mai aplică *la obținerea Fe* și *Ni, fin divizați, utilizați drept catalizator*. Se mai aplică deasemenea *la obținerea nemetalului B*.

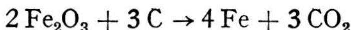
Reducerea cu carbon (cocs sau cărbune de lemn). Litiul, calciul, stronțiul, bariul, metalele din grupa a III-a, unele metale tranziționale, ca de exemplu Cr, W, Mn, Ti și lantanidele nu pot fi reduse cu carbon, deoarece odată formate reacționează cu carbonul în exces, formîndu-se carburi. Metoda *se folosește pentru obținerea Mg, Fe, Cu, Sn, Pb, Zn și a altor cîtorva metale*. Reacția pentru metalele bivalente este



$$2\,MeO + C \rightarrow 2\,Me + CO_2$$

Oxidul de magneziu se reduce în cuptor electric, cu cărbune, la 2000°C, vaporii de Mg formați se captează într-o atmosferă de hidrogen. Procedeul este un procedeu modern de obținere a magneziului.

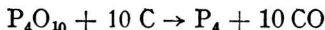
Reducerea cu cărbune este metoda *deosebit de importantă* de *obținere a fontei* în cuptoarele înalte:



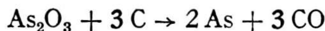
$$2\,Fe_2O_3 + 3\,C \rightarrow 4\,Fe + 3\,CO_2$$

Temperatura fiind înaltă, se produce o reacție de echilibru între C și CO_2 cu formare de CO : $CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO$, oxidul de carbon funcționînd de asemenea ca reducător (de fapt este reducătorul principal în procesul din furnal), reacționînd cu oxidul metalic cu formare de metal și CO_2.

Foarte ușor pot fi obținute nemetalele P, As, Sb și metalul *Bi*, din aceeași grupă principală *și nemetalul Si prin reducerea oxizilor respectivi cu carbon:*



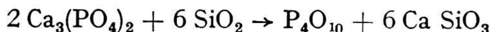
$$P_4O_{10} + 10\,C \rightarrow P_4 + 10\,CO$$



$$As_2O_3 + 3\,C \rightarrow 2\,As + 3\,CO$$

În cazul fosforului, se pornește de la fosfat de calciu (apatit sau fosforit), adăugînd bioxid de siliciu și

cărbune. Bioxidul de siliciu, SiO_2, mai puțin volatil, deplasează pentoxidul de fosfor P_4O_{10}:

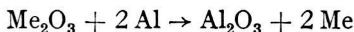


$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 6\,SiO_2 \rightarrow P_4O_{10} + 6\,Ca\,SiO_3$$

Reducerea cu metale. Lantanidele, magneziul și calciul, ai căror oxizi au cele mai mari călduri de formare dintre toți oxizii (peste 140 kcal/mol), *pot fi utilizate pentru punerea în libertate a* metalelor alcaline și alcalino-teroase *(Sr, Ba)* din oxizii lor topiți, reacția fiind violentă. Metoda e aplicabilă și pentru reducerea carbonaților.

Interesantă este influența foarte mare a deplasării echilibrului pentru obținerea unor substanțe, prin reacții care în nici un caz nu ar părea apte scopului urmărit. Astfel, se poate obține potasiul prin reducerea KOH cu fier, ai cărui oxizi au călduri de formare mult mai mici decît K_2O, deoarece potasiul distilă pe măsură ce se formează.

Un metal folosit ca *reducător important este aluminiul. Procedeul se numește aluminotermie.* Se face un amestec de oxid metalic și pulbere de aluminiu, care apoi se aprinde cu ajutorul unui inițiator compus din $Mg + KClO_3$. Reacția este:



$$Me_2O_3 + 2\,Al \rightarrow Al_2O_3 + 2\,Me$$

Căldura de reacție este foarte mare, metalul format rezultă în stare topită. Procedeul *este utilizat la obținerea Ti, V, Cr, Mn, Fe.*

Aluminiul s-a obținut într-o vreme *prin reducerea $AlCl_3$ cu Na* metalic. *La fel se* poate *obține Cr* și *Mn.* Se pot utiliza de asemenea ca reducător și Ca sau Mg.

Unele sulfuri pot fi reduse la cald, cu metale, ca de exemplu, HgS, Sb_2S_3, Bi_2S_3 ce pot fi reduse la cald cu Fe.

9.5.1.5. OBȚINEREA NEMETALELOR PRIN OXIDARE.

Nemetalele aflate în compuși în stări de oxidare negative pot fi obținute prin reacții de oxidare.

Clorul poate fi obținut prin oxidarea HCl cu O_2, $KClO_3$, MnO_2 etc. Iată reacția cu MnO_2:

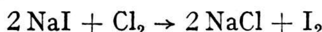


$$4\,HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

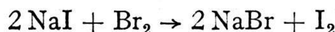
Ceilalți halogeni pot fi obținuți din halogenuri prin oxidare cu halogeni cu număr atomic mai mic (mai electronegativi)



$$2\,NaBr + Cl_2 \rightarrow 2\,NaCl + Br_2$$



$$2\,NaI + Cl_2 \rightarrow 2\,NaCl + I_2$$



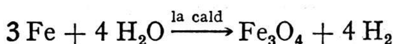
$$2\,NaI + Br_2 \rightarrow 2\,NaBr + I_2$$

9.5.1.6. OBȚINEREA HIDROGENULUI.

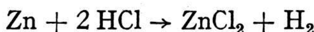
Obținerea hidrogenului prin reacția dintre metale și apă sau acizi. Metalele electropozitive formează hidrogen prin reacția cu apa sau acizii diluați.:



$$2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2$$

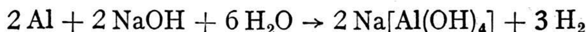


$$3\,Fe + 4\,H_2O \xrightarrow{\text{la cald}} Fe_3O_4 + 4\,H_2$$



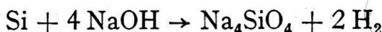
$$Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

Obținerea hidrogenului prin reacția dintre metale și hidroxizi alcalini în soluție apoasă. Este vorba de metale capabile de a forma compuși hidroxilici complecși (Al, Zn, Sn). Iată un exemplu:



$$2\,Al + 2\,NaOH + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Na[Al(OH)_4] + 3\,H_2$$

Reacția este dată și de nemetalul Si:



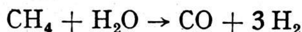
$$Si + 4\,NaOH \rightarrow Na_4SiO_4 + 2\,H_2$$

Obținerea hidrogenului prin reacția dintre cărbune incandescent și apă (mult folosită industrial):



$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

sau dintre metan și vapori de apă la temperatură ridicată:



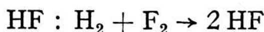
$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\,H_2$$

Se adaugă ceva oxigen, care arde o parte din CH_4 la CO_2. Pe contul acestei călduri produse, se conduce reacția urmărită.

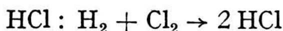
9.5.2. METODE DE OBȚINERE A CORPURILOR COMPUSE (COMBINAȚIILOR CHIMICE)

9.5.2.1. HIDRURI

O serie de hidruri se obțin prin combinare directă, și anume: hidracizii halogenilor, apa, hidrogenul sulfurat, amoniacul, hidrurile metalelor puternic electropozitive. Iată cîteva exemple:



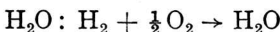
$$HF: H_2 + F_2 \rightarrow 2\,HF$$



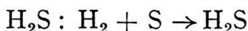
$$HCl: H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$$



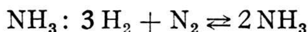
$$HI: H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$



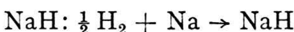
$$H_2O: H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$



$$H_2S: H_2 + S \rightarrow H_2S$$



$$NH_3: 3\,H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$



$$NaH: \tfrac{1}{2}\,H_2 + Na \rightarrow NaH$$

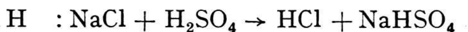
Dacă reacția dintre fluor și hidrogen are loc exploziv, cea dintre clor și hidrogen necesită pentru inițiere prezența luminii sau încălzire, bromul reacționează mai greu la cald și reacția este de echilibru (slab exotermă), iodul și mai greu, de asemenea la cald, și echilibrul este deplasat mult spre formele I_2 și H_2 (reacția endotermă). Formarea H_2O necesită prezența unei flăcări sau a unei scîntei electrice. Formarea H_2S și cea a hidrurilor metalice se conduce la cald. Obținerea pe această cale a H_2S este dificilă deoarece reacția fiind slab exotermă, la temperatură joasă viteza de reacție este mică, la temperaturi ridicate H_2S format se

descompune. Comod se obține din FeS (v. mai jos). Formarea NH_3 a fost tratată la echilibrul chimic (8.3).

Hidracixii HF, HCl și H_2S se obțin comod, în practică, *prin reacții de dublu schimb* (reprezentînd deplasarea unui acid volatil sau slab cu un acid mai puțin volatil sau mai tare):



$$HF : CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2\,HF + CaSO_4$$

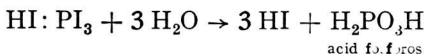


$$H : NaCl + H_2SO_4 \rightarrow HCl + NaHSO_4$$



$$H_2S : FeS + 2\,HCl \rightarrow H_2S + FeCl_2$$

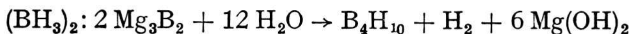
Hidracizii HBr și HI nu se pot obține astfel, deoarece sînt oxidați de acidul sulfuric concentrat cu care se lucrează. Ei *se obțin* comod *prin hidroliaz PBr_3* sau respectiv *PI_3*. Iată reacția pentru PI_3:



$$HI : PI_3 + 3\,H_2O \rightarrow 3\,HI + \underset{\text{acid fosforos}}{H_2PO_3H}$$

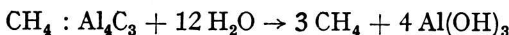
Metoda este utilizată și pentru obținerea acidului fosforos.

Unele din hidrurile de bază ale carbonului *(metanul CH_4, acetilena C_2H_2)*, hidrurile unor nemetale [*SiH_4, $(BH_3)_2$, PH_3* etc], hidrurile unor metale cu valența mai ridicată *(SnH_4)*, se *obțin prin reacția dintre compușii elementelor respective cu metalele și HCl sau H_2O.* Exemple:

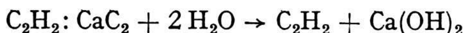


$$(BH_3)_2 : 2\,Mg_3B_2 + 12\,H_2O \rightarrow B_4H_{10} + H_2 + 6\,Mg(OH)_2$$

B_4H_{10} se descompune la 100° cu formare de B_2H_6 [$(BH_3)_2$] și alți borani



$$CH_4 : Al_4C_3 + 12\,H_2O \rightarrow 3\,CH_4 + 4\,Al(OH)_3$$



$$C_2H_2 : CaC_2 + 2\,H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$



$$SiH_4 : Mg_2Si + 4\,HCl \rightarrow SiH_4 + 2\,MgCl_2$$



$$SnH_4 : Mg_2Sn + 4\,HCl \rightarrow SnH_4 + 2\,MgCl_2$$

Azotul dă cu hidrogenul, în afară de amoniac, alți trei compuși, N_2H_4 (hidrazina), HN_3 (acidul azothidric)

și $HONH_2$ (hidroxilamina). Iată obținerea lor (fără a intra în detalii):

N_2H_4 : prin reacția dintre NaClO și NH_3

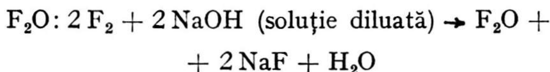
HN_3 : se obține inițial NaN_3, din N_2O și $NaNH_2$; apoi se efectuează o reacție de deplasare cu H_2SO_4.

$HONH_2$: din $NaNO_3$ și $NaHSO_3$, urmat de hidroliză.

9.5.2.2. HALOGENURI.

Metoda cea mai folosită pentru obținerea halogenurilor *este sinteza din elemente,* halogenarea directă.

Fluorul se combină cu toate elementele, în afară de oxigen și azot, deoarece desfacerea moleculelor acestora necesită o prea mare energie. *În acest caz se folosesc metode indirecte:*

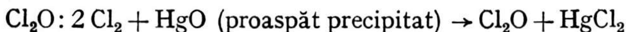


$$F_2O: 2\,F_2 + 2\,NaOH \text{ (soluție diluată)} \rightarrow F_2O + 2\,NaF + H_2O$$

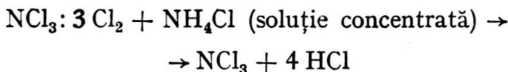


$$NF_3 : \text{electroliza } (NH_4)HF_2$$

Clorul este ceva mai puțin reactiv decît fluorul. El *se combină direct cu toate elementele, în afară de oxigen, azot și carbon,* cu care se combină indirect:



$$Cl_2O: 2\,Cl_2 + HgO \text{ (proaspăt precipitat)} \rightarrow Cl_2O + HgCl_2$$



$$NCl_3: 3\,Cl_2 + NH_4Cl \text{ (soluție concentrată)} \rightarrow NCl_3 + 4\,HCl$$

Deși reacția este endotermă, ea are loc la temperatura camerei pe seama căldurii de hidratare de valoare ridicată a HCl format.

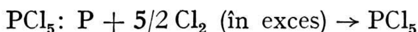
Bromul și iodul sînt mai puțin reactivi, obișnuit halogenurile respective se obțin din oxidul elementului ce ne interesează *și hidracidul halogenat.* De pildă, în cazul iridiului, $IrCl_3$ se obține direct, $IrBr_3$ și IrI_3 se obțin din Ir_2O_3 și HBr sau respectiv HI.

În cazul cînd un element formează halogenuri în diferite trepte de oxidare, dacă se ia halogenul în

proporţie mai mică şi se conduce reacţia la temperatură mai înaltă, se formează halogenuri în trepte de oxidare mai joase. *Dacă se ia halogenul în exces* şi reacţia se conduce *la temperatură mai joasă* (spre a evita descompunerea), *se formează compuşii cei mai înalt halogenaţi*. Iată un exemplu clasic:



$$PCl_3\text{: P(alb, în exces)} + 3/2\ Cl_2 \rightarrow PCl_3$$

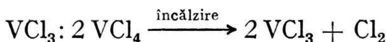


$$PCl_5\text{: P} + 5/2\ Cl_2\ \text{(în exces)} \rightarrow PCl_5$$

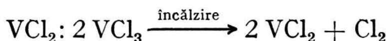


$$PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$$

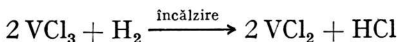
De la compuşii înalt halogenaţi se poate *trece la halogenuri* mai *inferioare prin încălzire* (descompunere parţială) *sau* prin *reducere,* de obicei cu hidrogen sau cu elementul respectiv. Exemple:



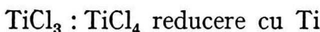
$$VCl_3\text{: } 2\,VCl_4 \xrightarrow{\text{încălzire}} 2\,VCl_3 + Cl_2$$



$$VCl_2\text{: } 2\,VCl_3 \xrightarrow{\text{încălzire}} 2\,VCl_2 + Cl_2$$

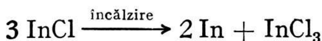


$$2\,VCl_3 + H_2 \xrightarrow{\text{încălzire}} 2\,VCl_2 + HCl$$



$TiCl_3$: $TiCl_4$ reducere cu Ti

Dacă se supun încălzirii, unele halogenuri inferioare nestabile trec în halogenuri superioare mai stabile + elementul respectiv. Iată un exemplu:



$$3\,InCl \xrightarrow{\text{încălzire}} 2\,In + InCl_3$$

În mod *normal,* prin reacţia *cu fluorul, se obţin halogenurile în treptele de oxidare cele mai înalte,* Aceasta se datoreşte unor motive de ordin steric — fluorul are raza atomică cea mai mică — şi unor motive de ordin energetic — stabilitatea halogenurilor scade în general în ordinea: fluoruri, cloruri, bromuri, ioduri, odată cu micşorarea electronegativităţii. Iată cîteva exemple:

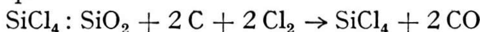
VF_5: combinare directă, VCl_5, VBr_5, VI_5 nu se cunosc

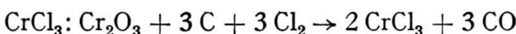
VCl_4: combinarea directă, VBr_4 foarte nestabilă, VI_4 nu se cunoaște.

MnF_4 : combinare directă. Este cea mai înaltă halogenură a manganului. $MnCl_4$ este foarte nestabilă, celelalte tetrahalogenuri nu se cunosc.

$MnCl_2$: combinare directă.

În loc de a face să reacționeze cu halogenul corpul simplu ce ne interesează *uneori este mai convenabil a utiliza oxidul acestuia,* cel mai adesea în prezență de carbon care leagă oxigenul formîndu-se CO sau CO_2. Exemple:


$$SiCl_4 : SiO_2 + 2\,C + 2\,Cl_2 \rightarrow SiCl_4 + 2\,CO$$


$$CrCl_3 : Cr_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,CrCl_3 + 3\,CO$$

În unele cazuri, datorită afinității mai mari a fluorului, se pot obține fluoruri prin dublu schimb din cloruri și HF sau fluoruri. Iată cîteva exemple:


$$SbF_5 : SbCl_5 + 5\,HF \rightarrow SbF_5 + 5\,HF$$

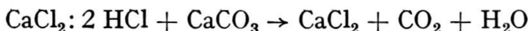

$$PF_3 : 2\,PCl_3 + 3\,ZnF_2 \rightarrow 2\,PF_3 + 3\,ZnCl_2$$

Un procedeu comod pentru obținerea halogenurilor metalice, care nu sînt altceva decît săruri ale hidracizilor halogenați, *este reacția dintre hidracidul halogenat și un hidroxid metalic, un oxid sau un carbonat:*


$$NaCl : HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$


$$AlCl_3 : 3\,HCl + Al(OH)_3 \rightarrow AlCl_3 + 3\,H_2O$$


$$CaCl_2 : 2\,HCl + CaO \rightarrow CaCl_2 + H_2O$$


$$CaCl_2 : 2\,HCl + CaCO_3 \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$


$$SiF_4 : SiO_2 + 4\,HF \rightarrow SiF_4 + 2\,H_2O$$

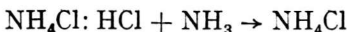

$$GeCl_4 : GeO_2 + 4\,HCl \rightarrow GeCl_4 + 2\,H_2O$$


$$PbCl_4 : PbO_2 + 4\,HCl \rightarrow PbCl_4 + 2\,H_2O$$

$PbCl_4$ e nestabilă, se descompune în $PbCl_2 + Cl_2$


$$AsCl_3 : As_2O_3 + 6\,HCl \rightarrow 2\,AsCl_3 + 3\,H_2O$$

Ionul amoniu NH_4^+ se comportă întocmai ca un cation metalic (seamănă foarte mult cu K^+). Halogenurile de amoniu se obțin prin reacția dintre hidracidul halogenat și amoniac:



$$NH_4Cl: HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$$

În cazul metalelor electropozitive situate în seria tensiunilor înainte de hidrogen, *se pot obține cloruri prin reacția lor cu HCl diluat:*

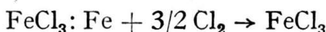


$$ZnCl_2: Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$



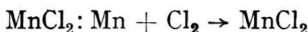
$$FeCl_2 : Fe + 2\,HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$

În acest mod se obțin clorurile în starea de oxidare cea *mai joasă.* Dacă metalul respectiv poate avea și stări de oxidare mai înalte (cum este Fe), la reacția cu Cl_2 rezultă cloruri mai înalte:



$$FeCl_3: Fe + 3/2\,Cl_2 \rightarrow FeCl_3$$

Aceasta numai dacă este vorba de o clorură stabilă, dacă clorura înaltă nu este stabilă se formează clorura mai joasă, stabilă. Dăm ca exemplu $MnCl_2$:



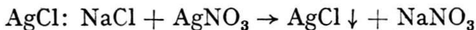
$$MnCl_2: Mn + Cl_2 \rightarrow MnCl_2$$

Cea mai înaltă clorură a manganului este $MnCl_4$, ea este însă extrem de puțin stabilă și se disproporționează în $MnCl_2 + Cl_2$ ($MnCl_4$ se formează într-o primă etapă la reacția dintre MnO_2 și HCl dar se descompune repede în $MnCl_2$ și Cl_2). Natura metalului, respectiv reactivitatea lui se face de asemenea marcată. Este ilustrativă comparația dintre fier, cobalt și nichel. Dacă fierul dă cu HCl diclorura $FeCl_2$, cu Cl_2 triclorura $FeCl_3$ și cu F_2 trifluorura FeF_3; cobaltul dă cu HCl diclorura $CoCl_2$, cu Cl_2 tot $CoCl_2$ însă cu F_2 dă trifluorura CoF_3 (puțin stabilă); nichelul în toate cazurile dă dihalogenuri $NiCl_2$ și respectiv NiF_2.

Halogenurile greu solubile ale metalelor *se obțin* comod din soluțiile sărurilor lor, *prin precipitare:*



CaF_2: $CaCl_2 + 2\,NaF \rightarrow CaF_2 \downarrow + 2\,NaCl$



$AgCl$: $NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$

Fluorurile gazelor rare se obțin prin sinteză directă. XeF_2 se prepară prin iradierea cu o lampă de mercur a unui amestec de $Xe + F_2$ la 25°. Se menține o parte a vasului de reacție la cca. 80°, cînd XeF_2 cristalizează. XeF_4 și XeF_6 se obțin din $Xe + F_2$ la 400° și respectiv 5—10 atmosfere sau 50—100 atmosfere. *Compușii interhalogenici se obțin prin sinteză directă.*

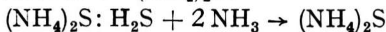
9.5.2.3. **Sulfuri**

O serie de sulfuri se obțin din combinarea directă, din elemente.

Dintre sulfurile nemetalelor, *menționăm: halogenurile de sulf* (se numesc halogenuri deoarece halogenii sînt mai electronegativi decît sulful) SF_6, S_2Cl_2 (și altele), *sulfura de carbon* CS_2 (se obține la cca. 1 000°), *sulfura de siliciu* SiS_2 (ce se obține din siliciu amorf + sulf, la cald, în absența aerului) ș.a.

Dintre sulfurile metalelor obținute direct, menționăm: HgS (se obține la rece prin simpla majorare a pulberii de sulf cu mercur), FeS, ZnS (ce au loc după inițiere prin aprindere într-o porțiune), Al_2S_3 (trecere de vapori de sulf peste aluminiu topit) ș.a.

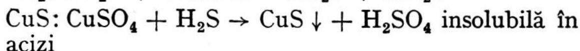
Sulfurile metalelor se obțin ușor prin reacția dintre hidrogenul sulfurat H_2S *sau sulfura de amoniu* $(NH_4)_2S$ *și hidroxizii sau oxizii metalelor respective, ori chiar soluțiile sărurilor lor în cazul sulfurilor greu solubile.* Dacă sulfura rezultată este solubilă în acizi, reacția se execută cu $(NH_4)_2S$:



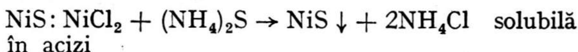
$(NH_4)_2S$: $H_2S + 2\,NH_3 \rightarrow (NH_4)_2S$



Na_2S: $H_2S + 2\,NaOH \rightarrow Na_2S + 2\,H_2O$



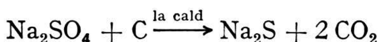
CuS: $CuSO_4 + H_2S \rightarrow CuS \downarrow + H_2SO_4$ insolubilă în acizi



NiS: $NiCl_2 + (NH_4)_2S \rightarrow NiS \downarrow + 2NH_4Cl$ solubilă în acizi

Sulfurile cationilor metalici *cu sarcină* mai *mare* decît **+3** nu se pot obține pe această cale, deoarece *hidrolizează total* cu formare de H_2S și hidroxidul metalic respectiv (astfel de pildă nu se pot obține în prezența apei Al_2S_3 sau Cr_2S_3).

Sulfura de sodiu, Na_2S, în afara metodei date mai sus, *se* mai *obține, uzual, prin reducerea Na_2SO_4 cu cărbune:*



$$Na_2SO_4 + C \xrightarrow{\text{la cald}} Na_2S + 2\,CO_2$$

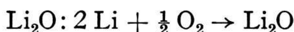
Polisulfurile, de exemplu Na_2S_n, *se obțin prin topirea Na_2S cu sulf**.

9.5.2.4. OXIZI

Oxizii marii majorități a elementelor se pot obține prin sinteză directă (ardere în aer sau oxigen). *Adesea* însă *pot fi mai convenabile* sub raport practic *alte metode*.

Oxigenul reacționează direct cu toate elementele în afară de halogeni (F_2, Cl_2, Br_2, I_2) și unele metale „nobile" (Ag, Au, Pt — aceasta în stare fin divizată dă cu oxigenul PtO).

Prin sinteză directă se pot obține peroxizii metalelor alcaline, oxizii celorlalte metale (cu excepțiile menționate), *oxizii nemetalelor*. Iată cîteva exemple:



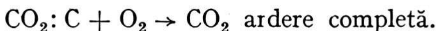
$Li_2O: 2\,Li + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow Li_2O$



$Na_2O_2: 2\,Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$ (*peroxid de sodiu*)



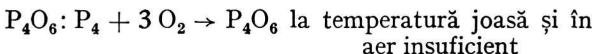
$Na_2O: 2\,Na + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow Na_2O$ în aer insuficient



$CO_2: C + O_2 \rightarrow CO_2$ ardere completă.



$CO: C + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow CO$ în aer insuficient



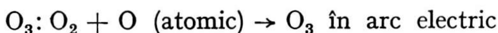
$P_4O_6: P_4 + 3\,O_2 \rightarrow P_4O_6$ la temperatură joasă și în aer insuficient



$P_4O_{10}: P_4 + 5\,O_2 \rightarrow P_4O_{10}$ ardere completă

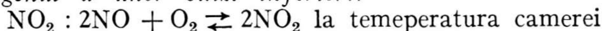
* Structura este: $Na^{+-}[-S\cdots S-S-S\cdots S-]^{-}Na^{+}$


$SO_2: S + O_2 \rightarrow SO_2$

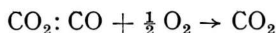

$O_3: O_2 + O$ (atomic) $\rightarrow O_3$ în arc electric


$NO: N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$ * în arc electric

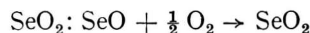
Oxizii mai înalți se pot obține prin combinarea cu oxigenul a unor oxizi inferiori.

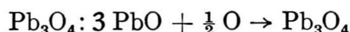

$NO_2 : 2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$ la temeperatura camerei


$Ba_2O_2: BaO + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow BaO_2$

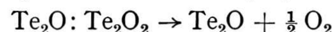

$CO_2: CO + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow CO_2$

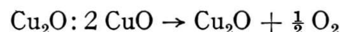

$SO_3 : SO_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightleftarrows SO_3$ (catalizat de V_2O_5)

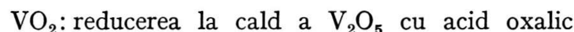

$SeO_2: SeO + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow SeO_2$

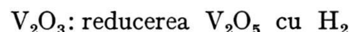

$Pb_3O_4: 3\,PbO + \frac{1}{2}\,O \rightarrow Pb_3O_4$

Oxizii ,în trepte de oxidare mai coborîte, se pot obține prin descompunerea termică a oxizilor mai înalți ori prin *reducerea lor parțială:*

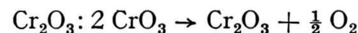

$Te_2O: Te_2O_2 \rightarrow Te_2O + \frac{1}{2}\,O_2$


$Cu_2O: 2\,CuO \rightarrow Cu_2O + \frac{1}{2}\,O_2$


VO_2: reducerea la cald a V_2O_5 cu acid oxalic


V_2O_3: reducerea V_2O_5 cu H_2


VO: reducerea V_2O_3 cu V


$Cr_2O_3: 2\,CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + \frac{1}{2}\,O_2$

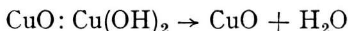
Un procedeu foarte utilizat de obținere a oxizilor, este descompunerea unor compuși oxigenați și anume săruri ale oxiacizilor, hidroxizi, oxiacizi. Se pot obține

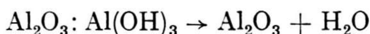
---

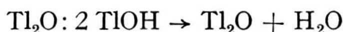
* Reacția necesită o temperatură foarte ridicată pentru a se produce desfacerea moleculei de N_2. La temperatură ridicată însă, oxidul format se descompune. De aceea, timpul de reacție trebuie să fie foarte scurt, după care se răcește brusc (se „*îngheață*" echilibrul). În practică NO se obține prin oxidarea NH_3 (v. mai departe).

astfel, în principiu, oxizii tuturor metalelor, cu excepția celor alcaline, prin descompunerea termică a carbonaților, oxalaților și a altor săruri de oxiacizi. De asemenea, se pot obține, în general, oxizii tuturor metalelor — în afară de cei ai alcalinelor —, prin calcinarea hidroxizilor lor. Excepție, în ambele cazuri, fac Li_2CO_3 și LiOH care prin calcinare trec în Li_2O. Se pot obține oxizii nemetalelor și oxizii metalelor tranziționale în stările de oxidare înalte, prin deshidratarea oxiacizilor corespunzători, oxizii respectivi fiind anhidridele acestora. Iată cîteva exemple:

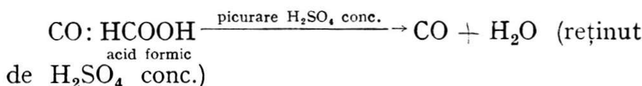

CaO și CO_2: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

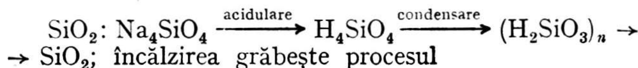

CuO: $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$


Al_2O_3: $Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + H_2O$

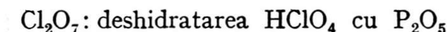

Tl_2O: $2\,TlOH \rightarrow Tl_2O + H_2O$

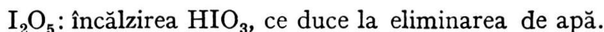
Ag_2O și HgO: rezultă ca atare la încercarea de a precipita cu baze hidroxizii respectivi.


CO: $\underset{\text{acid formic}}{HCOOH} \xrightarrow{\text{picurare } H_2SO_4 \text{ conc.}} CO + H_2O$ (reținut de H_2SO_4 conc.)


SiO_2: $Na_4SiO_4 \xrightarrow{\text{acidulare}} H_4SiO_4 \xrightarrow{\text{condensare}} (H_2SiO_3)_n \rightarrow$
$\rightarrow SiO_2$; încălzirea grăbește procesul

ClO_2 *: tratarea $KClO_3$ cu H_2SO_4 concentrat rece. Se formează $HClO_3$, care apoi pierde apă și trece în Cl_2O_5, ce nu este stabil și se descompune în $ClO_2 + O_2$.


Cl_2O_7: deshidratarea $HClO_4$ cu P_2O_5


I_2O_5: încălzirea HIO_3, ce duce la eliminarea de apă.


N_2O_5: deshidratarea HNO_3 concentrat cu P_2O_5

As_2O_5 **: încălzirea H_3AsO_4, ce duce la eliminarea de apă.

---

* Obținerea F_2O și Cl_2O a fost dată în capitolul despre halogenuri

** Nu se poate obține prin arderea directă ca P_2O_5.

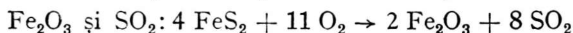
CrO_3 : tratarea $K_2Cr_2O_7$ cu H_2SO_4 concentrat rece. Se formează $H_2Cr_2O_7$ care pierde apă și trece în CrO_3.

Mn_2O_7: la fel ca și CrO_3 din $KMnO_4$ și H_2SO_4 concentrat

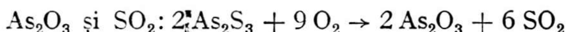
N_2O: încălzirea NH_4NO_3, se descompune în $N_2O + 2\,H_2O$.

Ultima reacție este de o factură oarecum aparte.

O serie de oxizi se obțin prin arderea în aer sau oxigen a unor corpuri compuse. De exemplu:



Fe_2O_3 și SO_2: $4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$



As_2O_3 și SO_2: $2\,As_2S_3 + 9\,O_2 \rightarrow 2\,As_2O_3 + 6\,SO_2$

NO : $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$, platină- catalizator, timp de contact extrem de scurt.

Pentru obținerea oxizilor, *în unele cazuri în locul oxigenului poate fi utilizat ca reactiv HNO_3 sau KNO_3:*



GeO_2: $Ge + HNO_3$ concentrat



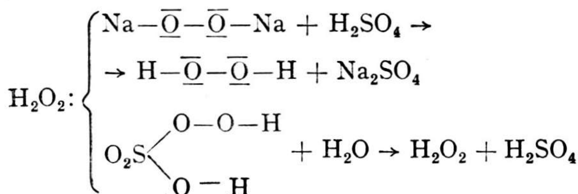
SbO_5: $Sb + HNO_3$ concentrat

PtO_2: $H_2[PtCl_6]$ calcinat cu KNO_3. La răcire se adaugă apă, se separă PtO_2.

Dacă se oxidează Bi cu acid azotic concentrat, se formează $Bi(NO_3)_2$ și nu Bi_2O_3, dacă se oxidează Sn, se formează acid stanic, iar dacă se oxidează Pb, se formează $Pb(NO_3)_2$.

În cazuri speciale, cum este de pildă *PbO_2, oxidarea* trebuie să fie foarte energică și de aceea *este efectuată* electrochimic — *anodic.*

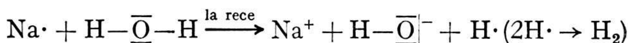
Apa oxigenată se obține din peroxizi și acizi (deplasarea acidului slab dibazic H—O—O—H) *sau din acid monopersulfuric* și apă (hidroliză):



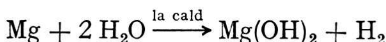
$$H_2O_2: \begin{cases} Na-\overline{\underline{O}}-\overline{\underline{O}}-Na + H_2SO_4 \rightarrow \\ \rightarrow H-\overline{\underline{O}}-\overline{\underline{O}}-H + Na_2SO_4 \\ O_2S\begin{smallmatrix} \diagup O-O-H \\ \diagdown O-H \end{smallmatrix} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2SO_4 \end{cases}$$

9.5.2.5. HIDROXIZI.

Hidroxizii metalelor cu potențiale electrochimice *mai pozitive decît hidrogenul se obțin prin reacția lor cu apa:*



$$Na\cdot + H-\overline{\underline{O}}-H \xrightarrow{\text{la rece}} Na^+ + H-\overline{\underline{O}}|^- + H\cdot (2H\cdot \rightarrow H_2)$$



$$Mg + 2\,H_2O \xrightarrow{\text{la cald}} Mg(OH)_2 + H_2$$

Datorită faptului că Mg este acoperit cu o peliculă de oxid, ce-l face pasiv, reacția se efectuează la cald.

Hidroxizii bazici, ușor solubili, ai *metalelor alcaline și* ai metalelor *alcalino-pămîntoase se obțin din oxizii lor și apă:*

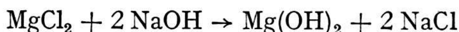


$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$

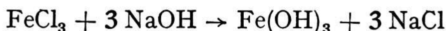
$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$, cu mare degajare de căldură.

Procedeul este utilizat în practică pentru obținerea hidroxizilor de calciu, bariu și stronțiu. Oxizii BeO, MgO și oxizii metalelor III și IV-valente nu formează cu apa hidroxizii respectivi, din cauza caracterului parțial covalent al legăturilor Me-O.

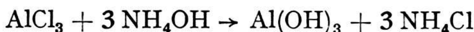
Hidroxizii greu solubili ai metalelor în stările de oxidare II, III sau IV *pot fi obținuți* comod *din soluțiile sărurilor lor prin tratarea cu hidroxizi alcalini sau amoniac:*



$$MgCl_2 + 2\,NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2\,NaCl$$



$$FeCl_3 + 3\,NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3\,NaCl$$

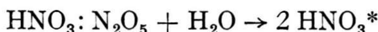


$$AlCl_3 + 3\,NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3 + 3\,NH_4Cl$$

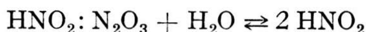
În multe cazuri, se formează oxihidroxizi, sau chiar hidroxizi, prin hidroliză. De exemplu, $TiCl_3 \xrightarrow{+H_2O} Ti(OH)_4 \xrightarrow{-H_2O} TiO_2$

Hidroxizii alcalini, de exemplu NaOH sau KOH, *se obțin în practică, prin electroliza soluțiilor de cloruri.* La anod se degajă Cl_2, la catod se degajă H_2 și în soluție se acumulează hidroxidul.

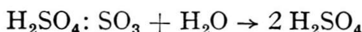
O metodă generală este reacția cu apa a oxizilor cu caracter de anhidride de acizi:



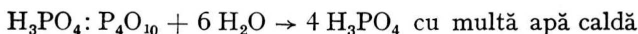
$HNO_3: N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_3$*



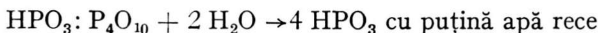
$HNO_2: N_2O_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,HNO_2$



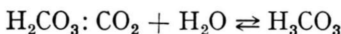
$H_2SO_4: SO_3 + H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4$



$H_3PO_4: P_4O_{10} + 6\,H_2O \rightarrow 4\,H_3PO_4$ cu multă apă caldă



$HPO_3: P_4O_{10} + 2\,H_2O \rightarrow 4\,HPO_3$ cu puțină apă rece



$H_2CO_3: CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3CO_3$



$HClO: Cl_2O + H_2O \rightarrow 2\,HClO$ **

O altă metodă, este efectuarea unor reacții de dublu schimb (deplasarea dintr-o sare a sa a unui acid volatil sau slab, de către un acid fix sau tare, ori formarea de compuși greu solubili):



$HNO_3: NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + NaHSO_4$



$H_2CO_3: CaCO_3 + 2\,HCl \rightarrow H_2CO_3 + CaCO_3$



$H_3PO_4: Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_3PO_4 + 3\,CaSO_4\downarrow$



$HClO_3: Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2\,HClO_3 + BaSO_4\downarrow$



$HClO_4: 2\,KClO_4 + H_2SO_4$ conc. $\rightleftarrows 2\,HClO_4 +$

$+ KHSO_4$; se distilă

---

* Fabricarea acidului azotic în industrie se bazează pe următoarele trei reacții succesive, ce se repetă: a) $NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$; b) $HNO_2 + NO_2 \rightarrow HNO_3 + NO$; c) $2NO + O_2$ (barbotare de aer) $\rightarrow 2NO_2$. Oxidul de azot NO se obține prin oxidarea NH_3 (v.9.6.2.4.)

** Acidul hipocloros HClO se poate obține și prin dizolvarea clorului în apă: $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$

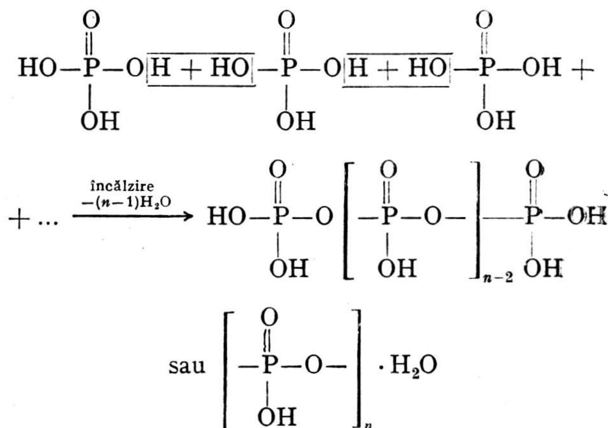
În unele cazuri se utilizează reacţii de oxidare sau de reducere:



$$HIO_3: 3/2\,I_2 + 5HNO_3 \rightarrow 3\,HIO_3 + 5\,NO + H_2O$$

HNO_2 ; reducerea azotaţilor în soluţie apoasă urmată de acidulare.

*Poliacizii * obţin pe baza unor reacţii de condensare* (unirea de molecule de acid prin eliminarea de molecule de apă). *De exemplu, acidul polifosforic* $(HPO_3)_n \cdot H_2O$:



(OH la un capăt şi H la celălalt capăt al macromoleculei).

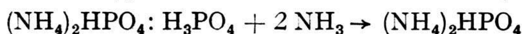
9.5.2.7. SĂRURILE OXIACIZILOR.

Sărurile oxiacizilor se pot obţine comod, ca şi sărurile hidracizilor, *prin reacţia acizilor respectivi cu baze, hidroxizi metalici, oxizi metalici, carbonaţi. O metodă*

---

* *Poliacizii se mai numesc şi „izopoliacizi", deoarece rezultă prin condensarea unor molecule identice de acizi. Prin condensarea unor oxiacizi diferiţi rezultă „heteropoliacizi". Ca exemplu, dăm acidul fosforwolframic* $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ de structură $H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot 5H_2O$.

specifică este reacția dintre oxizii de nemetale (anhidride de acizi) *și hidroxizii sau oxizii de metale* (bazici):



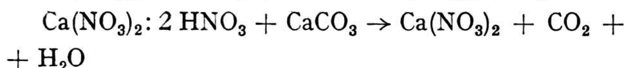
$$(NH_4)_2HPO_4: H_3PO_4 + 2\,NH_3 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$$



$$Na_2SO_4: H_2SO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$



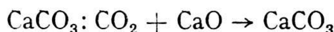
$$Ca(NO_3)_2: 2\,HNO_3 + CaO \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O$$



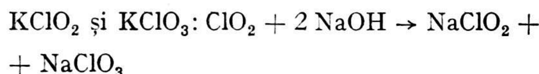
$$Ca(NO_3)_2: 2\,HNO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$



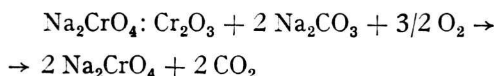
$$NaNO_3: N_2O_5 + 2\,NaOH \rightarrow 2\,NaNO_3 + H_2O$$



$$CaCO_3: CO_2 + CaO \rightarrow CaCO_3$$



$$KClO_2 \text{ și } KClO_3: ClO_2 + 2\,NaOH \rightarrow NaClO_2 + NaClO_3$$



$$Na_2CrO_4: Cr_2O_3 + 2\,Na_2CO_3 + 3/2\,O_2 \rightarrow 2\,Na_2CrO_4 + 2\,CO_2$$

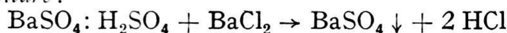
În reacția ultimă, ce se conduce la temperatură ridicată, se folosește un carbonat în locul oxidului de metal, și se supune și unui proces de oxidare.

O altă cale este reacția dintre soluțiile apoase de oxiacizi și metale (metale cu potențial electrochimic mai pozitiv decît hidrogenul). Exemple:



$$FeSO_4: Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$$

Sărurile greu solubile se obțin prin reacții de precipitare:

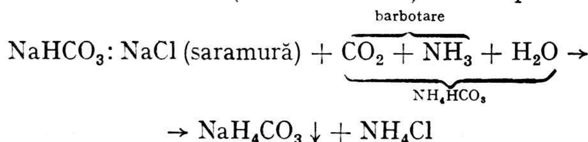


$$BaSO_4: H_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2\,HCl$$



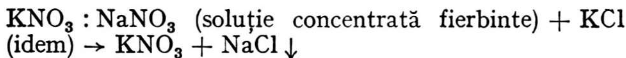
$$KClO_4: HClO_3 + KCl \rightarrow KClO_4 \downarrow + HCl$$

Unele săruri ale oxiacizilor *se obțin prin reacții de dublu schimb,* bazate pe formarea unor compuși greu solubili sau volatili (aici intră reacții de deplasare):



$$NaHCO_3: NaCl\ (\text{saramură}) + \underbrace{\overbrace{CO_2 + NH_3}^{\text{barbotare}} + H_2O}_{NH_4HCO_3} \rightarrow NaH_4CO_3 \downarrow + NH_4Cl$$

Prin calcinarea bicarbonatului de sodiu, $NaHCO_3$ *rezultă soda* Na_2CO_3 (carbonatul de sidiu),



KNO_3 : $NaNO_3$ (soluție concentrată fierbinte) + KCl (idem) → $KNO_3 + NaCl \downarrow$

Soluția fierbinte de KNO_3 se separă și se răcește. Va precipita KNO_3.

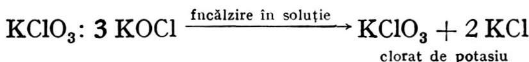


$NaNO_2$: $Na_2CO_3 + N_2O_3 \rightarrow 2\,NaNO_2 + CO_2$

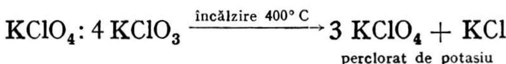
Descriem, în continuare, obținerea sărurilor oxiacizilor halogenați. Exemplificăm prin sărurile oxiacizilor clorului. *În prima etapă, se obține un hipoclorit, care* apoi *se disproporționează* (disproporționarea este caracteristică) prin încălzire, *în clorat și clorură.* Prin încălzirea cloratului, *se produce o nouă disproporționare,* în *perclorat și clorură:*



$$KOCl:\ Cl_2 + 2\,KOH \rightarrow \underset{\text{hipoclorit de potasiu}}{KOCl} + KCl + H_2O$$



$$KClO_3:\ 3\,KOCl \xrightarrow{\text{încălzire în soluție}} \underset{\text{clorat de potasiu}}{KClO_3} + 2\,KCl$$



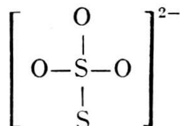
$$KClO_4:\ 4\,KClO_3 \xrightarrow{\text{încălzire } 400^\circ C} \underset{\text{perclorat de potasiu}}{3\,KClO_4} + KCl$$

În încheierea acestui paragraf *dăm obținerea tiosulfatului de sodiu,* $Na_2S_2O_3$: soluție caldă de sulfit de sodiu + pulbere de sulf:



$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3$$

Structura anionului este:



9.5.2.8. ALȚI COMPUȘI.

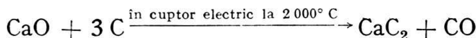
Menționăm aici obținerea unor compuși mai importanți, care nu se încadrează în clasele mari de mai sus.

Carburi:

— *Carburi de nemetale:* SiC (carbura de siliciu) și B_4C (carbura de bor) se obțin din SiO_2 și respectiv B_2O_3, prin reducere cu carbon în cuptor electric la 2000°C.

— *Carburi metalice:* în general se obțin prin combinare directă la temperatură ridicată. Se mai pot obține din oxidul metalului și cărbune, sau din metal și o hidrocarbură.

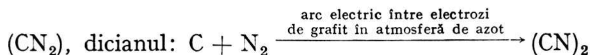
O carbură metalică importantă este carbura de calciu care se obține pe baza reacției:



$$CaO + 3\,C \xrightarrow{\text{în cuptor electric la } 2\,000^\circ\,C} CaC_2 + CO$$

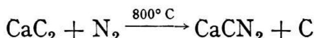
Azoturile metalice se obțin în cele mai multe cazuri prin combinarea directă.

Dăm, în continuare, obținerea unor *compuși importanți ai azotului, neîncadrați în clasele tratate:*



(CN_2), dicianul: $C + N_2 \xrightarrow[\text{de grafit în atmosferă de azot}]{\text{arc electric între electrozi}} (CN)_2$

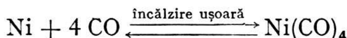
$CaCN_2$ *, cianamida de calciu:



$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{800^\circ\,C} CaCN_2 + C$$

Iată și obținerea cîtorva combinații complexe:

$Ni(CO)_4$ tetracarbonilul de nichel:



$$Ni + 4\,CO \xrightleftharpoons{\text{încălzire ușoară}} Ni(CO)_4$$

$K_4[Fe(CN)_6]$: din o soluție de sare feroasă + KCN

$H_2[PtCl_6]$: dizolvarea Pt în apă regală ($3\,HCl + HNO_3$).

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$: soluție de $CoCl_2 + NH_3 + NH_4Cl$ + barbotare de aer.

* Structura cianamidei de calciu este: $Ca{=}\overline{N}{-}C{\equiv}N|$

INDEX ALFABETIC

B

C

E

F

H

Î

K

L

O

P

R

S

Ș

T

U

V

W

X

Y

Z

CUPRINS